



Transporte Cuántico

PROPIEDADES TÉRMICAS Y DE TRANSPORTE DE LA MOLÉCULA DE BIFENILO

Fabian Gonzalo Medina Cuy
Cod: 200911153

Trabajo para optar el título de Físico

Directora:
Judith Helena Ojeda Silva Ph.D

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia
Facultad de Ciencias Básicas, Escuela de Física
Tunja
2014

Este trabajo está dedicado a mis padres Martha Luz y Gonzalo Medina, a mis hermanas Nancy Patricia, Sandra Milena y Luz Angela y a mi pareja Lina Julieth Castiblanco.

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a la colaboración y motivación otorgada por la profesora Judith Helena Ojeda, gracias a mi amiga y compañera sentimental Lina Julieth Castiblanco con quien comparto mi amor por la ciencia y el conocimiento. Agradezco las tediosas e interminables discusiones sin sentido de Fabian, Michael y Willson compañeros y amigos, a quienes deseo grandes éxitos en el mundo de la Física, también agradezco los tintos compartidos con Freddy Alexander Tocarruncho un gran amigo desde épocas de secundaria. Agradezco sin lugar a dudas a mis padres Martha Luz Cuy y Gonzalo Medina, quienes me han apoyado en todo lo que he necesitado respecto a mi formación universitaria y a quienes les debo mi educación ética y en valores.

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades de transporte de una molécula de bifenilo acoplada a dos contactos, donde se aplica una aproximación de enlace fuerte (*tight-binding*) para describir el sistema y el acoplamiento con los electrodos. Los cálculos de las propiedades de transporte de la molécula son analizados mediante técnicas en funciones de Green dentro de una renormalización discreta del espacio. Se calcula y analiza la probabilidad de transmisión, la cual es la base para el análisis de las otras propiedades estudiadas; la corriente, conductancia y potencia termoeléctrica, son calculadas mediante el formalismo de Landauer, con el objetivo de observar propiedades semi-conductoras en la molécula. Los resultados obtenidos muestran diferentes propiedades de transporte para la molécula de bifenilo en función de las intensidades en los acoplamientos con los electrodos, y las rotaciones en uno de los anillos de la molécula.

Índice general

Resumen.

INTRODUCCIÓN. I

I. *MODELO DEL SISTEMA Y LA ECUACIÓN DINÁMICA*

1. EL MODELO DEL SISTEMA Y LA ECUACIÓN DINÁMICA.	1
1.1. Representación Discreta del Espacio.	1
1.2. Aplicación de Enlace Fuerte a una Molécula de Bifenilo.	4
1.3. Ecuación de Movimiento.	5

II. *SOBRE EL TRANSPORTE CUÁNTICO*

2. TRANSPORTE A DIFERENCIAS DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO.	8
2.1. Sistema Con Un Contacto.	8
2.2. Sistema Con Dos Contactos.	11
2.2.1. Flujos de Corriente (Inflow/Outflow).	14
2.2.2. Probabilidad de Transmisión.	17
2.2.3. Formula de Landauer.	17
3. TRANSPORTE A DIFERENCIAS DE TEMPERATURA.	19
3.1. Coeficiente Seebeck ó Potencia Termoelectrica.	19
3.1.1. Coeficiente Seebeck y la Probabilidad de Transmisión.	20

III. *APLICACIÓN DEL METODO*

4. DECIMACIÓN Y EL CÁLCULO DE FUNCIONES DE GREEN.	24
4.1. Procedimiento de Decimación y Ecuaciones de Movimiento.	24
4.1.1. Renormalización de la Molécula de Bifenilo.	24
4.1.2. Funciones de Green para el Sistema electrodo-molécula-electrodo.	26

IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

5. PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN LA MOLÉCULA BIFENILO.	29
5.1. Transmisión en la Molécula de Bifenilo.	29
5.2. Corriente en la Molécula de Bifenilo.	31
5.3. Conductancia en la Molécula de Bifenilo.	33
5.4. Coeficiente Seebeck en la Molécula de Bifenilo.	34
6. CONCLUSIONES.	37
Bibliografía.	40

V. APÉNDICES

A. FUNCIONES WANNIER.	42
B. FUNCIONES DE GREEN INDEPENDIENTES DEL TIEMPO.	43
C. DENSIDAD DE ESTADOS.	48
D. TIEMPO DE VIDA EN LOS ESTADOS DEL SISTEMA.	52
E. POTENCIALES ELECTROQUÍMICO Y ELECTROSTÁTICO.	56
F. EXPANSIÓN DE SOMMERFELD.	58

Índice de figuras

1.1.1.Cadena monoatómica lineal con energías por sitio ϵ_N	4
1.2.1.Representación de una molécula de bifenilo unida a dos electrodos.	4
1.3.1.Representación gráfica de la ecuación de Dyson.	6
2.1.1.Sistema conectado y no conectado a un único electrodo.	9
2.2.1.Sistema conectado a dos electrodos con una diferencia de potenciales electroquímicos μ_R y μ_L	11
2.2.2.Flujos de corriente de electrodo a electrodo y corriente neta.	14
2.2.3.Diferencia entre los potenciales electroquímicos de los electrodos, comparados con la energía de equilibrio $\bar{\mu}$	18
3.1.1.Diferencia de temperatura entre los electrodos, comparadas con la temperatura de equilibrio global T_0	20
4.1.1.Diagrama de una molécula de bifenilo sin contactos.	25
4.1.2.Molécula de bifenilo decimada.	25
5.1.1.Probabilidad de transmisión a través de molécula de bifenilo con tres tipos de acoplamiento electrodo-molécula-electrodo.	30
5.2.1.Energías de inyección del electrón para dos tipos de acoplamiento, débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$ y fuerte $\bar{\Gamma} = 1eV$ y $\bar{\Gamma} = 2eV$, considerando diferentes ángulos de giro en uno de los anillos de la molécula.	32
5.2.2.Energía de inyección del electrón para temperaturas por debajo de la temperatura ambiente.	33
5.3.1.Conductancia de la molécula de bifenilo para $\bar{\Gamma} = 1eV$	34
5.4.1.Coeficiente Seebeck de la molécula de bifenilo, para dos tipos de acoplamiento con los electrodos. (a) Coeficiente Seebeck con $T_0 = 100K$, (b) Coeficiente Seebeck con $T_0 = 15K$	35
5.4.2.Coeficiente Sheebeck en función de la temperatura y la energía de inyección del electrón. (a) Acoplamiento débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$. (b) Acoplamiento fuerte $\bar{\Gamma} = 2eV$	36

INTRODUCCIÓN

El transporte cuántico ha despertado gran interés en las últimas décadas debido a sus notorias aplicaciones en nanotecnología, este hecho conlleva a un exhaustivo estudio de sistemas moleculares (polímeros, ADN, compuestos aromáticos, entre otros) [1–5], para este caso se ha escogido la molécula de un hidrocarburo aromático conocida como bifenilo, cuya fórmula molecular es $C_{12}H_{10}$, posee un punto de fusión de $342,3\text{ K}$ y un punto de ebullición de 528 K . En su estado líquido es usado como fluido dieléctrico y agente para la transferencia de calor, en la actualidad se busca que este tipo de moléculas y aglomerados de estas reemplacen sean componentes activos en dispositivos electrónicos. Esta aplicación surge de la idea desarrollada e ilustrada por Aviram y Ratner en 1974 [6].

Recientemente, con el avance de los métodos de medida como: la microscopia de escaneo electroquímico, microscopia de escaneo por efecto túnel, microscopia de fuerza atómica, entre otros, es posible hacer comprobaciones de predicciones teóricas de flujos de corriente a través de moléculas individuales o aglomerados de moléculas unidas a dos electrodos [7–10].

En este trabajo se estudian algunas propiedades de transporte de una molécula de bifenilo, que hace de puente entre dos contactos unidimensionales, para lo cual es usado un modelo de enlace fuerte que permite establecer el sistema molecular y las interacciones con los contactos. Este modelo es adecuado como línea base de trabajo para estudiar las propiedades de transporte electrónico a través de sistemas de puente molecular entre contactos [11, 12].

Por la motivación de conocer las propiedades de transporte de la molécula de bifenilo, se da respuesta teórica a una serie de preguntas planteadas, las cuales, para poderlas solucionar, conducen al estudio de las teorías del transporte cuántico. Las primeras dos preguntas son: *¿cómo es la corriente en la molécula de bifenilo unida a dos electrodos planos unidimensionales?* y *¿cómo es la conductancia?*, pensar en estas dos preguntas es pensar en el formalismo de Landauer [13]. Landauer fue un pionero en la teoría de dispersión en transporte cuántico, para aclarar el significado de la conductancia eléctrica y su conexión con la función de transmisión. La siguiente pregunta que surge es si al considerar un gradiente de temperatura *¿cómo puede responder el transporte de carga en la molécula?*, esta pregunta conduce al estudio del coeficiente Seebeck, del cual se obtiene información sobre el flujo de carga y de energía en un sistema bajo un gradiente de temperatura.

Los objetivos planteados para este trabajo consisten en establecer el Hamiltoniano de enlace fuerte para describir el sistema electrodo-molécula-electrodo. Esta aproximación se ha aplicado en múltiples ocasiones para estudios en transporte cuántico [14–16]. Lo siguiente a determinar, es la

probabilidad de transmisión de la molécula de bifenilo mediante el uso del formalismo de funciones de Green y el calculo de la corriente y conductancia de la molécula con base en la probabilidad de transmisión mediante el formalismo de Landauer [5, 11, 17–22]. Como objetivo final se plantea determinar la potencia termoeléctrica o coeficiente Seebeck de la molécula de bifenilo [23–25]. Todo lo anterior con el fin de conocer algunas de las propiedades semi-conductoras de la molécula.

En el primer capítulo se explica en qué consiste el modelo de enlace fuerte para luego describir el sistema electrodo-molécula-electrodo. Se determina la ecuación de Dyson, donde se interpreta su significado físico, ésta ecuación conlleva a la aplicación de un método que renormaliza el sistema y entrega una cadena lineal del sistema original, este método conocido como *método de decimación* [26, 27], es aplicado en el cálculo de la estructura de sistemas puros y desordenados. En el segundo capítulo se deduce formalmente la ecuación de Landauer, para lo cual se parte de la descripción de un sistema unido a un electrodo. Con base en lo anterior se realiza la descripción de un sistema cualquiera unido a dos electrodos; todo el formalismo en el segundo capítulo se considera bajo una diferencia de potencial electrostático y en equilibrio térmico. En el tercer capítulo se consideran los efectos producidos por un gradiente de temperatura en donde se hace uso de la formula de Landauer para determinar el transporte ocasionado por la diferencias de temperatura de los electrodos, lo cual se explica con el llamado “*Coeficiente Seebeck*”. En el cuarto capítulo se explica el método de decimación aplicado para calcular las funciones de Green que representan el movimiento del electrón en el orbital de conducción de los átomos de carbono de la molécula bifenilo. Finalmente en el quinto capítulo se presentan y analizan los resultados analíticos y numéricos de las propiedades de transporte en la molécula de bifenilo.

Parte I.

***MODELO DEL SISTEMA Y LA
ECUACIÓN DINÁMICA***

EL MODELO DEL SISTEMA Y LA ECUACIÓN DINÁMICA.

Introducción al capítulo. En este capítulo se expone el modelo de enlace fuerte aplicado a una molécula de bifenilo entre dos electrodos. El modelo de enlace fuerte es uno de los métodos estándar para solucionar problemas en los cuales se presentan potenciales periódicos. Éste método es conocido en la teoría de movimiento electrónico en la física del estado sólido como: combinación lineal de orbitales atómicos o por sus siglas en inglés LCAO (*linear combination of atomic orbitals*), enlace fuerte TB (*tight-binding*) o simplemente método de Bloch [28]. Además de lo anterior, con la ecuación de Dyson, se representa el movimiento de la partícula con las interacciones consideradas.

1.1. Representación Discreta del Espacio.

El método de enlace fuerte se define como una combinación lineal de orbitales atómicos localizada en los átomos de un sólido, donde los coeficientes representan las amplitudes de la onda plana $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ en las varias posiciones de \mathbf{R} de átomos localizados. Con la aproximación de enlace fuerte se puede representar el espacio de forma discreta, así se tiene un orbital atómico de la forma $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ localizado en un átomo en el vector posición \mathbf{R}_l y con un número cuántico de banda n , el cual representa el enésimo nivel de energía atómico. Dicha combinación puede ser representada por:

$$B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) \quad (1.1.1)$$

La suma se extiende sobre las posiciones de los átomos en equivalentes posiciones, en todas las celdas unidad del material. La expresión (1.1.1) es llamada suma Bloch, porque produce una

función que satisface la condición de Bloch para el vector de onda \mathbf{k} , donde se cumple que:

$$\begin{aligned}
 \sqrt{N} B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0) &= \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) \phi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_l) \\
 &= \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) \phi_n(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_0)) \\
 &= \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}'_l + \mathbf{R}_0)) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_l) \\
 &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0) \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'_l) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}'_l)
 \end{aligned}$$

Así resulta:

$$B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0) B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.1.2)$$

donde se ha cambiado $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}' = \mathbf{R} - \mathbf{R}_0$ y \mathbf{R}_0 es un vector de red.

En los sólidos, los estados atómicos (s, p o d) se mezclan uno con otro, debido a la superposición de los orbitales atómicos en átomos vecinos dentro de la región de valencia, por tanto, la función de onda de valencia en el sólido, es alguna de las funciones atómicas con las cantidades reales, determinadas por la solución de la ecuación de Schrödinger.

Se van a expresar las funciones de onda de electrones en el sólido, como una cantidad $b_{n,\mathbf{k}}$ de cada una de las sumas de Bloch, de la forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n b_n(\mathbf{k}) B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.1.3)$$

donde el coeficiente b_n son las amplitudes de cada una de los estados de Bloch B_n , en la función de onda de la partícula que se mueve en el sólido. Las sumas de Bloch llegan a ser las funciones base, en las cuales se expresan las funciones de onda de los electrones.

Para encontrar las funciones de onda, se necesita que estas sean soluciones de la ecuación de Schrödinger. Con la notación de Dirak; se define $|n\rangle \equiv B_n$, y asumiendo que $|n\rangle$ son funciones ortonormales, lo cual cumple que $\langle n | \beta \rangle = \delta_{n\beta}$, entonces, se puede escribir el Hamiltoniano de enlace fuerte en el espacio de Hilbert formado por $B_{n,\mathbf{k}}$ como:

$$\hat{H} = \sum_n (\epsilon_n + e\varphi_n) |n\rangle \langle n| + \sum_{n,\beta} v_{n,\beta} |n\rangle \langle \beta| + \sum_{n\beta,\lambda\gamma} V_{n\beta,\lambda\gamma} |n\rangle |\beta\rangle \langle \lambda| \langle \gamma| + \dots \quad (1.1.4)$$

donde el primer término en el Hamiltoniano describe los estados localizados con energías ϵ_n y φ_n , es el potencial electrostático; el segundo término es conocido como el acoplamiento tight-binding y determina el salto entre primeros vecinos, $v_{n,\beta}$ representa los elementos matriciales de la energía entre los vecinos más cercanos; el tercer término es una interacción entre dos partículas en conducción, y los siguientes términos aparecen en caso de considerar más interacciones.

El uso de éste Hamiltoniano se desarrolló como un método aproximado, en el que las funciones de onda de átomos aislados son tomadas como una base de funciones $B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, las cuales pueden formar una base usando las funciones de Wannier (Ver Apéndice A); no hay que descartar que también se puede formar una base con cualquier otro grupo de funciones arbitrarias.

El modelo de enlace fuerte es razonable únicamente cuando los estados locales pueden ser ortogonalizados, sin embargo, el método resulta ser de particular importancia para describir moléculas pequeñas, cuando los orbitales atómicos forman la base.

En el sentido matemático, el modelo de enlace fuerte es una versión discreta de la ecuación de Schrödinger, por lo cual es usado frecuentemente en cálculos numéricos.

Se asume, que no hay interacción entre los electrones de conducción, lo cual supone que solo hay una partícula en conducción y se ignoran las interacciones de potencial electrostático en los estados n . Solo el primer término de (1.1.4) se mantiene junto con el término de enlace fuerte, de esta forma el Hamiltoniano se reduce a:

$$\hat{H} = \sum_n \epsilon_n |n\rangle \langle n| + \sum_{n \neq \beta} v_{n\beta} |n\rangle \langle \beta|, \quad (1.1.5)$$

éste es un Hamiltoniano para una única partícula que pasa de un estado n a un estado β . Para resolver el problema de una sola partícula, es conveniente introducir una nueva representación, donde los coeficientes b_n en la expansión (1.1.3), son las componentes de un vector función de onda, dado por:

$$\{\Psi\} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} \quad (1.1.6)$$

Estas componentes son obtenidas de la ecuación matricial de Schrödinger:

$$[H] \{\Psi\} = E \{\Psi\}, \quad (1.1.7)$$

donde los elementos matriciales para el Hamiltoniano de la partícula están dados por:

$$H_{n\beta} = \langle n | \hat{H} | \beta \rangle = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{H} \psi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.1.8)$$

Éste Hamiltoniano es aplicado en algunos ejemplos muy comunes como: un único punto cuántico, donde la base está formada por los estados propios de éste, y su correspondiente Hamiltoniano de enlace fuerte es diagonal y está dado por:

$$[H] = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \epsilon_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \epsilon_N \end{pmatrix} \quad (1.1.9)$$

Otro ejemplo se observa en la Figura 1.1.1, en donde una cadena lineal se conforma por sitios acoplados entre primeros vecinos, el Hamiltoniano de éste sistema tendrá la forma:

$$[H] = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & v & 0 & \cdots & 0 \\ v & \epsilon_2 & v & \cdots & 0 \\ 0 & v & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \epsilon_{N-1} & v \\ 0 & 0 & \cdots & v & \epsilon_N \end{pmatrix} \quad (1.1.10)$$

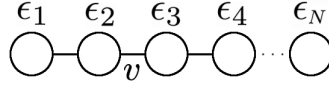


Figura 1.1.1.: Cadena monoatómica lineal con energías por sitio ϵ_N

La expresión (1.1.5), puede escribirse en términos de los operadores escalera al aplicar segunda cuantización, así el Hamiltoniano se escribe como:

$$\hat{H} = \sum_n \epsilon_n \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n + \sum_{n \neq \beta} v_{n\beta} \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_\beta, \quad (1.1.11)$$

donde los operadores escalera \hat{c}^\dagger y \hat{c} crean y destruyen un electrón en el sitio n o en el sitio β . La forma del Hamiltoniano (1.1.11) se utiliza, para el análisis del sistema molecular dado en éste trabajo.

1.2. Aplicación de Enlace Fuerte a una Molécula de Bifenilo.

El modelo de enlace fuerte juega un papel importante en la descripción de un electrón no interactuante, que se mueve a través de un sistema molecular tal como el bifenilo (Ver: Figura 1.2.1). Dicha molécula es el sistema de estudio y se describe mediante el Hamiltoniano tight-binding dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_e + \hat{H}_a, \quad (1.2.1)$$

donde el primer termino corresponde al Hamiltoniano de la molécula de bifenilo; bajo la aproximación a primeros vecinos el Hamiltoniano \hat{H}_{mol} puede escribirse como:

$$\hat{H}_{mol} = \sum_i \epsilon \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + \sum_i v \left[\hat{c}_{i+1}^\dagger \hat{c}_i + \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_{i+1} \right] + \sum_j \epsilon \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_j + \sum_j v \left[\hat{c}_{j+1}^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_{j+1} \right] + t \left[\hat{c}_4^\dagger \hat{c}_7 + \hat{c}_7^\dagger \hat{c}_4 \right]. \quad (1.2.2)$$

Los índices i y j son usados para describir los sitios de los dos anillos que conforman la molécula a la izquierda y a la derecha respectivamente, ϵ denota la energía del sitio i o j y v es el acoplamiento entre los sitios moleculares; \hat{c}_i^\dagger (\hat{c}_j^\dagger) y \hat{c}_i (\hat{c}_j) son los operadores creación y destrucción del electrón en el sitio i y en el sitio j , respectivamente. Los últimos dos términos de la expresión (1.2.2), describen el acoplamiento entre los dos anillos moleculares.

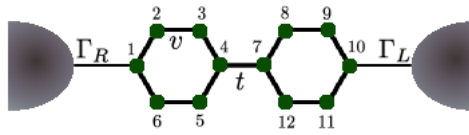


Figura 1.2.1.: Representación de una molécula de bifenilo unida a dos electrodos.

El potencial t que une los dos anillos de la molécula está determinado por $t = v \cos^2(\varphi)$, éste valor se ha predicho tanto teórica como experimentalmente para un conjunto de moléculas aromáticas, entre ellas el bifenilo [29, 30].

El segundo y tercer termino \hat{H}_e y \hat{H}_a son los Hamiltonianos que describen los electrodos unidimensionales y el acoplamiento de estos con la molécula respectivamente, y están dados por:

$$\hat{H}_e = \hat{H}_R + \hat{H}_L$$

$$\hat{H}_e = \sum_{n_R} \epsilon_{n_R} \hat{d}_{n_R}^\dagger \hat{d}_{n_R} + \sum_{n_L} \epsilon_{n_L} \hat{d}_{n_L}^\dagger \hat{d}_{n_L} \quad (1.2.3)$$

y

$$\begin{aligned} \hat{H}_a &= \hat{H}_{R,mol} + \hat{H}_{L,mol} \\ \hat{H}_a &= \sum_{n_R} \Gamma_R \hat{d}_{n_R}^\dagger \hat{c}_1 + \sum_{n_L} \Gamma_L \hat{d}_{n_L}^\dagger \hat{c}_N + h.c. \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

Los operadores $\hat{d}_{n_R}^\dagger$ (\hat{d}_{n_R}) y $\hat{d}_{n_L}^\dagger$ (\hat{d}_{n_L}) son los operadores escalera para un electrón en un estado n_R y n_L respectivamente, con energía ϵ_{n_R} y ϵ_{n_L} ; Γ_R y Γ_L son las energías de acoplamiento a cada lado de la molécula con los electrodos. Estas energías tienen una forma matricial y es conocida como matriz de ensanchamiento (el nombre es debido a que cuando el sistema es conectado a un electrodo, los niveles de energía en el sistema sufren un ensanchamiento, este fenómeno se explica más adelante).

1.3. Ecuación de Movimiento.

Para analizar el comportamiento electrónico del sistema molecular teniendo en cuenta el Hamiltoniano tight-binding, se debe establecer la ecuación de movimiento. Para este propósito se utiliza el formalismo de las funciones de Green partiendo de la relación:

$$G = \frac{1}{E - H}, \quad (1.3.1)$$

donde G es la función de Green de la partícula y H el Hamiltoniano del sistema. Las componentes matriciales de la función de Green son dadas por:

$$G_{ij} = \langle i | G | j \rangle, \quad (1.3.2)$$

de (1.3.1) se obtiene la expresión:

$$\langle i | G (E - H) | j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.3.3)$$

Al aplicar la relación de completos en la expresión anterior se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_k \langle i | G | k \rangle \langle k | (E - H) | j \rangle &= \delta_{ij} \\ \sum_k G_{ik} (E \delta_{kj} - H_{kj}) &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Por simplicidad se utiliza el Hamiltoniano (1.1.5) en (1.3.4), así se obtienen los elementos matriciales de H_{kj} dados por:

$$\begin{aligned} H_{kj} &= \sum_n \epsilon_n \delta_{kn} \delta_{nj} + \sum_{n,\beta} v_{n\beta} \delta_{kn} \delta_{\beta j}, \\ H_{kj} &= \epsilon_k \delta_{kj} + v_{kj}. \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

Reemplazando (1.3.5) en (1.3.4) obtenemos:

$$(E - \epsilon_j) G_{ij} = \delta_{ij} + \sum_k v_{kj} G_{ik}. \quad (1.3.6)$$

El segundo término de la expresión anterior, muestra la interacción de la partícula a primeros vecinos, que para el caso del Hamiltoniano (1.1.5), representa es el término de salto del electrón a uno de los dos posibles sitios i, j , por lo anterior la expresión (1.3.6) puede ser escrita como:

$$\begin{aligned} G_{ij} &= G_0 \delta_{ij} + G_0 \sum_k v_{kj} G_{ik} \\ G_{ij} &= G_0 \delta_{ij} + G_0 v_{jj-1} G_{ij-1} + G_0 v_{jj+1} G_{ij+1}. \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

Se generaliza ésta ecuación introduciendo un término, en el cual se asumen todos los posibles efectos de las interacciones en la dinámica de el sistema. A ésta cantidad se le llama *auto energía irreducible* y es representada como $\Sigma(G)$, la cual es función de la energía E . Con este termino la ecuación (1.3.7) se puede escribir de la forma:

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G \quad (1.3.8)$$

La ecuación (1.3.8) es conocida como la ecuación de Dyson (ecuación de movimiento), donde la auto-energía irreducible puede ser escrita para nuestro sistema como $\Sigma = \Sigma_L + \Sigma_R$; Σ_L es la auto-energía irreducible debida a todas las interacciones producidas por el electrodo de la izquierda y las interacciones con el respectivo anillo; Σ_R es la auto-energía debida a todas las interacciones producidas por el electrodo de la derecha y el anillo respectivo:

$$G = G_0 + G (\Sigma_L + \Sigma_R) G_0. \quad (1.3.9)$$

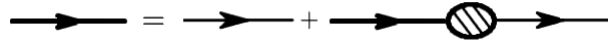


Figura 1.3.1.: Representación gráfica de la ecuación de Dyson.

La ecuación de Dyson puede ser representada gráficamente con la ayuda de los diagramas de Feynman, tal como se ve en la Figura 1.3.1; así, el propagador perturbado G está dado por un propagador no perturbado, más el propagador perturbado conectado a una auto-energía irreducible y la auto-energía conectada a un propagador no perturbado G_0 . De esta forma el término irreducible hace referencia a un diagrama que no conecta dos o más propagadores no perturbados, es decir, que una auto-energía irreducible no permite desdoblarse en términos de propagadores G_0 [31, 32].

Parte II.

SOBRE EL TRANSPORTE CUÁNTICO

TRANSPORTE A DIFERENCIAS DE POTENCIAL ELECTROQUÍMICO.

Introducción al capítulo. En este capítulo se representa el sistema nanoscopico mediante la función de Green asociada, con la cual se evalúa la función espectral que proporciona información de las densidades de estado del sistema. Con base en lo anterior, se calculan los flujos de carga procedentes de cada uno de los electrodos, deduciendo así la formula de Landauer y la probabilidad de transmisión en términos de las funciones de Green y las energías de contacto electrodo-molécula-electrodo.

2.1. Sistema Con Un Contacto.

Con el fin de encontrar una expresión que determine los efectos en un sistema conductor producidos por un electrodo, tal como se muestra lo muestra la Figura 2.1.1a, se asocia una función de onda a los electrones en el electrodo dada por $\{\Theta_e\}$ (donde el subíndice e hace referencia a el electrodo). Ésta función de onda obedece a la ecuación de Schrödinger para el contacto aislado y se puede escribir en forma matricial como:

$$[EI_e - H_e] \{\Theta_e\} = \{0\}, \quad (2.1.1)$$

con $[H_e]$ es el Hamiltoniano del electrodo y $[I_e]$ es una matriz identidad, del mismo orden que la matriz del Hamiltoniano del electrodo. La ecuación anterior puede modificase, de la forma:

$$[EI_e - H_e + i\eta] \{\Theta_e\} = \{S_e\}, \quad (2.1.2)$$

donde $[\eta] = 0^+ [I_e]$ es una matriz infinitesimal veces la matriz identidad, $i[\eta] \{\Theta_e\}$ representa una extracción de electrones, mientras el termino $\{S_e\}$ corresponde a funciones de onda pertenecientes a electrones reinyectados desde una fuente externa al electrodo¹; E representa la energía de inyección de los electrones que se mueven a través del sistema, donde la ecuación Schrödinger asegura que las funciones $\{\Theta_e\}$ son esencialmente las funciones propias de $[H_e]$.

¹La extracción y reinyección de electrones, asegura que el potencial electroquímico permanezca constante.

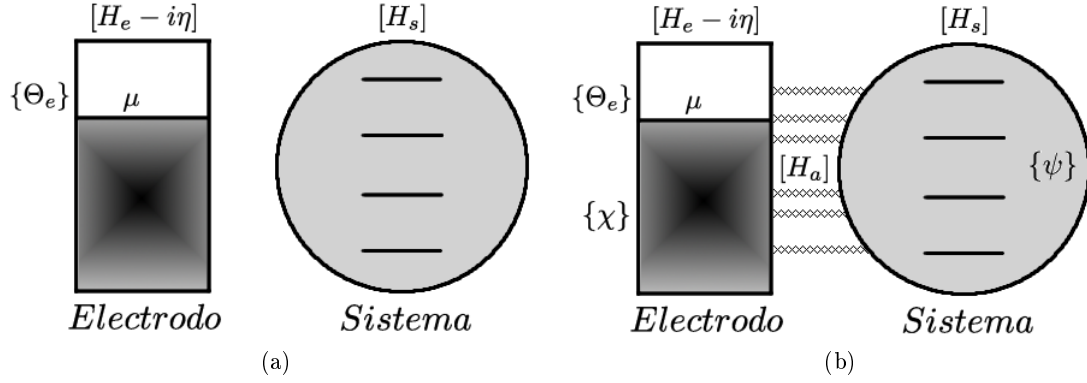


Figura 2.1.1.: Sistema conectado y no conectado a un único electrodo.

Cuando el sistema es acoplado a un electrodo (Ver: Figura 2.1.1b), aparecen nuevos términos en la ecuación de Schrödinger. Las funciones de onda en el electrodo se desbordan para ocupar los estados desocupados en el sistema y pasan a ser funciones de onda $\{\psi\}$ pertenecientes al sistema. Ésta interacción de las funciones $\{\Theta_e\}$ con el sistema, induce una dispersión de nuevas funciones, las cuales son llamadas $\{\chi\}$. El resultado de la interacción es una función de onda $\{\Theta_e\} + \{\chi\}$ y esta función también debe satisfacer la ecuación de Schrödinger para el sistema acoplado al electrodo, la cual se puede escribir de la forma:

$$\begin{pmatrix} EI_e - H_e + i\eta & -H_a^+ \\ -H_a & EI_s - H_s \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_e + \chi \\ \psi \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} S_e \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad (2.1.3)$$

donde $[H_a]$ es el Hamiltoniano del acoplamiento y $[H_e]$ el Hamiltoniano del electrodo. Se reemplaza (2.1.2) en (2.1.3), con el fin de eliminar $\{S_e\}$. De ésta forma se obtiene:

$$[EI_e - H_e + i\eta] \{\chi\} - [H_a^+] \{\psi\} = \{0\} \quad (2.1.4)$$

$$[EI_s - H_s] \{\psi\} - [H_a] \{\chi\} = [H_a] \{\Theta_e\}. \quad (2.1.5)$$

De (2.1.4) podemos expresar las funciones de onda dispersadas en términos de las funciones de onda del sistema tal que:

$$\{\chi\} = G_e [H_a^+] \{\psi\},$$

donde $G_e = [EI_e - H_e + i\eta]^{-1}$ es la función de Green del electrodo. Reemplazando $\{\chi\}$ en (2.1.5), se obtiene:

$$\begin{aligned} [EI_s - H_s] \{\psi\} - [H_a] G_e [H_a^+] \{\psi\} &= [H_a] \{\Theta_e\} \\ [EI_s - H_s - \Sigma] \{\psi\} &= \{S\}, \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

donde $\Sigma \equiv H_a G_e H_a^+$ y $S \equiv H_a \Theta_e$. $\{S\}$ es un término que representa la excitación del sistema debido a las funciones de onda del electrodo. Σ es la auto-energía y tiene valores complejos, en donde su parte real proporciona una corrección al Hamiltoniano, y su parte imaginaria proporciona un ensanchamiento en los niveles de energía (Ver: Apéndice C) y otorga a los estados del sistema tiempos de vida finitos (Ver: Apéndice D).

Función de Green Total.

Se puede escribir una función de green total, que contenga la función de Green del electrodo y del sistema, junto con las funciones de Green que representan la unión entre sistema y electrodo, la cual está dada por:

$$G_{tot} = \begin{pmatrix} G_s & G_{se} \\ G_{es} & G_e \end{pmatrix},$$

donde la función de Green total G_{tot} es:

$$G_{tot} = \begin{pmatrix} G_{ss} & G_{se} \\ G_{es} & G_{ee} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (E + i0^+) I_s - H_s & -H_a \\ -H_a^+ & (E + i0^+) I_e - H_e \end{pmatrix}^{-1}. \quad (2.1.7)$$

Haciendo uso de álgebra matricial se puede escribir la matriz identidad como:

$$\begin{pmatrix} (E + i0^+) I_s - H_s & -H_a \\ -H_a^+ & (E + i0^+) I_e - H_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{ss} & G_{se} \\ G_{es} & G_{ee} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix},$$

donde es fácil ver:

$$[(E + i0^+) I_s - H_s] G_{ss} - H_a G_{es} = I \quad (2.1.8)$$

y

$$- [H_a^+] G_{ss} + [(E + i0^+) I_e - H_e] G_{es} = 0. \quad (2.1.9)$$

El elemento matricial G_{ss} , de G_{tot} , pertenece a la función de Green para el sistema en contacto con el electrodo. De las expresiones (2.1.8) y (2.1.9) se puede obtener G_{ss} , por lo cual:

$$[(E + i0^+) I_s - H_s - H_a G_e H_a^+]^{-1} = G_{ss},$$

donde $H_a G_e H_a^+$ es la auto-energía Σ debida a las interacciones con el electrodo.

Matriz de Ensanchamiento.

Se considera un sistema originalmente con un nivel de energía ϵ , que al conectarse a un electrodo aparecen interacciones que son representadas en la auto-energía. De forma general (Ver: Apéndice C), la auto-energía es una matriz, y en términos de ésta se puede definir una matriz de ensanchamiento o energía de acoplamiento con la componente anti-hermitica de la auto-energía, de la forma:

$$\Gamma(E) = i [\Sigma(E) - \Sigma^+(E)], \quad (2.1.10)$$

ésta componente de la auto-energía es responsable por el ensanchamiento del nivel de energía en el sistema, mientras que la componente hermítica $\Sigma_H(E) = \frac{1}{2} [\Sigma + \Sigma^+]$, puede ser vista como la corrección del Hamiltoniano $[H_s]$.

Se puede escribir el Hamiltoniano del sistema junto con la auto energía de la forma:

$$H_s + \Sigma(E) = [H_s + \Sigma_H(E)] - i \frac{\Gamma(E)}{2}.$$

2.2. Sistema Con Dos Contactos.

Se realiza un acercamiento a una situación mas real en el transporte cuántico, para lo cual es considerado un sistema conectado a dos electrodos, sin embargo se asume un transporte de carga coherente² a través del sistema, además de lo anterior se considera que ambos electrodos se encuentran en equilibrio local, manteniendo así dos valores diferentes de potencial electroquímico, pero constantes localmente.

Los electrones en los electrodos ocupan los estados según la función de distribución de Fermi, dada por:

$$f_R(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{k_B T_0}(E - \mu_R)\right) + 1} \quad (2.2.1)$$

$$f_L(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{k_B T_0}(E - \mu_L)\right) + 1}. \quad (2.2.2)$$

Al aplicar un voltaje V de la forma $\mu_R - \mu_L = -eV$, donde e es la carga del electrón y $\mu_{L(R)}$ los potenciales electroquímicos de los electrodos. El electrodo de la derecha tiende a hacer que los electrones ocupen el mismo nivel de estados que f_R y el electrodo a la izquierda a que los electrones ocupen el mismo nivel de estados que f_L ; para lograr esto un electrodo bombardea el sistema con electrones mientras que el otro absorbe electrones, éste proceso ocurre porque ambos electrodos buscan el equilibrio con el sistema. En el proceso una corriente I fluye en el circuito externo.

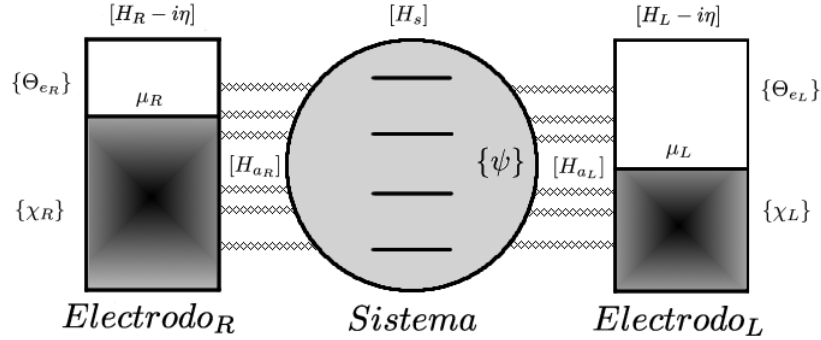


Figura 2.2.1.: Sistema conectado a dos electrodos con una diferencia de potenciales electroquímicos μ_R y μ_L .

Al igual que en la Sección 2.1 se asume inicialmente dos electrodos desacoplados del sistema, así las ecuaciones de Schrödinger para cada electrodo son:

$$[EI_R - H_R + i\eta] \{\Theta_{e_R}\} = \{S_{e_R}\} \quad (2.2.3)$$

$$[EI_L - H_L + i\eta] \{\Theta_{e_L}\} = \{S_{e_L}\}, \quad (2.2.4)$$

donde H_R y H_L son los Hamiltonianos de los electrodos a la derecha y a la izquierda del sistema respectivamente, S_{e_R} y S_{e_L} son las funciones de onda de los electrones inyectados a los contactos.

²Considerar un transporte coherente implica suponer que los electrones en conducción conservan su energía así exista dispersión de estos en la red.

Al conectar ambos contactos al sistema (Ver: Figura 2.2.1), la ecuación de Schrödinger puede escribirse de la forma:

$$\begin{pmatrix} EI_R - H_R + i\eta & -H_{a_R}^+ & 0 \\ -H_{a_R} & EI_s - H_s & -H_{a_L} \\ 0 & -H_{a_L}^+ & EI_L - H_L + i\eta \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_R \\ \psi \\ \Theta_L \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} S_{e_R} \\ 0 \\ S_{e_L} \end{Bmatrix}, \quad (2.2.5)$$

donde $\{\Theta_R\} \equiv \{\Theta_{e_R} + \chi_R\}$ y $\{\Theta_L\} \equiv \{\Theta_{e_L} + \chi_L\}$, con χ_R y χ_L las funciones de onda dispersadas al momento de unirse el sistema con los contactos. De (2.2.5) se obtiene:

$$[EI_R - H_R + i\eta] \{\Theta_{e_R} + \chi_R\} - [H_{a_R}^+] \{\psi\} = \{S_{e_R}\} \quad (2.2.6)$$

$$[H_{a_R}] \{\Theta_{e_R} + \chi_R\} + [EI_s - H_s] \{\psi\} - [H_{a_L}] \{\Theta_{e_L} + \chi_L\} = \{0\} \quad (2.2.7)$$

$$- [H_{a_L}^+] \{\psi\} + [EI_L - H_L + i\eta] \{\Theta_{e_L} + \chi_L\} = \{S_{e_L}\}. \quad (2.2.8)$$

Las expresiones (2.2.3) y (2.2.4) son utilizadas para eliminar S_{e_R} y S_{e_L} de (2.2.6) y (2.2.8), dejamos las funciones de onda dispersadas χ_L y χ_R en términos de las funciones de onda de los electrones en el sistema ψ , de ésta forma se obtiene:

$$\{\chi_R\} = G_R [H_{a_R}^+] \{\psi\} \quad (2.2.9)$$

$$\{\chi_L\} = G_L [H_{a_L}^+] \{\psi\}. \quad (2.2.10)$$

Ahora se reemplaza (2.2.9) y (2.2.10) en (2.2.7) para obtener:

$$\begin{aligned} [EI_s - H_s - H_{a_R} G_R H_{a_R}^+ - H_{a_L} G_L H_{a_L}^+] \{\psi\} &= \{S_R\} + \{S_L\} \\ [EI_s - H_s - \Sigma_R - \Sigma_L] \{\psi\} &= \{S\} \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

La excitación de los electrones en el sistema con dos contactos ocasionada por el acoplamiento electrodo-sistema-electrodo, se encuentra dada por:

$$\{S\} = [H_{a_R}] \{\Theta_{e_R}\} + [H_{a_L}] \{\Theta_{e_L}\}, \quad (2.2.12)$$

con auto-energías dadas por:

$$\Sigma_R = H_{a_R} G_R H_{a_R}^+ \quad (2.2.13)$$

$$\Sigma_L = H_{a_L} G_L H_{a_L}^+ \quad (2.2.14)$$

Haciendo uso de la matriz de ensanchamiento (2.1.10), se obtiene:

$$\Gamma_R = i [\Sigma_R - \Sigma_R^+] = H_{a_R} A_R H_{a_R}^+ \quad (2.2.15)$$

$$\Gamma_L = i [\Sigma_L - \Sigma_L^+] = H_{a_L} A_L H_{a_L}^+, \quad (2.2.16)$$

con A_R y A_L funciones espectrales para los electrodos aislados (Ver: Apéndice B y Apéndice C para una explicación sobre densidades locales de estados y función espectral). Con el fin de definir la matriz densidad para el sistema y los electrodos, se introduce la función de Green: $G \equiv [EI_s - H_s - \Sigma_R - \Sigma_L]^{-1}$. Así la matriz densidad (C.0.7), se encuentra al calcular el modulo al cuadrado de la función de onda en el sistema $\psi\psi^+ \rightarrow \psi = GS$, el cual está dado por:

$$\{\psi\} \{\psi\}^+ = G \{S\} \{S\}^+ G^+ \quad (2.2.17)$$

$$\begin{aligned} &= G ([H_{a_R}] \{\Theta_{e_R}\} + [H_{a_L}] \{\Theta_{e_L}\}) \\ &\times (\{\Theta_{e_R}\}^+ [H_{a_R}^+] + \{\Theta_{e_L}\}^+ [H_{a_L}^+]) G^+. \end{aligned} \quad (2.2.18)$$

Se observa que el modulo al cuadrado de las funciones de onda en el sistema, está conformado por cuatro términos, donde los términos cruzados son cero ya que las funciones $\{\Theta_{e_R}\}$ y $\{\Theta_{e_L}\}$ son ortogonales. Por lo anterior se obtiene:

$$\begin{aligned} \{\psi\} \{\psi\}^+ &= G[H_{a_R}] \{\Theta_{e_R}\} \{\Theta_{e_R}\}^+ [H_{a_R}^+] G^+ \\ &+ G[H_{a_L}] \{\Theta_{e_L}\} \{\Theta_{e_L}\}^+ [H_{a_L}^+] G^+ \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

$$\{\psi\} \{\psi\}^+ = \{\psi_R\} \{\psi_R\}^+ + \{\psi_L\} \{\psi_L\}^+, \quad (2.2.20)$$

por lo cual la matriz densidad se puede ver de la forma:

$$[\rho] = [\rho_R] + [\rho_L], \quad (2.2.21)$$

donde $[\rho_R]$ y $[\rho_L]$ son las matrices densidad correspondientes a los sectores del sistema que interactúan con el electrodo de la derecha y de la izquierda del sistema. Por lo anterior la matriz densidad tiene la forma:

$$[\rho] = \sum_n f_R(\epsilon_n - \mu_R) \{\psi_n\} \{\psi_n\}^+ + \sum_{n'} f_L(\epsilon_{n'} - \mu_L) \{\psi_{n'}\} \{\psi_{n'}\}^+.$$

Se hace uso de la función de distribución delta para obtener:

$$[\rho] = \int dE f_R(E - \mu_R) \sum_n \delta(E - \epsilon_n) \{\psi_n\} \{\psi_n\}^+ + \int dE f_L(E - \mu_L) \sum_{n'} \delta(E - \epsilon_{n'}) \{\psi_{n'}\} \{\psi_{n'}\}^+,$$

al reemplazar el producto de las funciones de onda en (2.2.19), se obtiene:

$$\begin{aligned} [\rho] &= \int dE f_R(E - \mu_R) \sum_n \delta(E - \epsilon_n) G[H_{a_R}] \{\Theta_{e_R}\} \{\Theta_{e_R}\}^+ [H_{a_R}^+] G^+ \\ &+ \int dE f_L(E - \mu_L) \sum_{n'} \delta(E - \epsilon_{n'}) G[H_{a_L}] \{\Theta_{e_L}\} \{\Theta_{e_L}\}^+ [H_{a_L}^+] G^+ = \dots \end{aligned}$$

Al multiplicar y dividir la expresión anterior por 2π , se obtiene la matriz densidad en términos de la función espectral, por lo cual:

$$\dots = \int \frac{dE}{2\pi} \{ [GH_{a_R} A_R H_{a_R}^+ G^+] f_R + [GH_{a_L} A_L H_{a_L}^+ G^+] f_L \},$$

con (2.2.15) y (2.2.16) la matriz densidad se puede escribir en términos de las matrices de ensanchamiento Γ_R y Γ_L de la forma:

$$[\rho] = \int \frac{dE}{2\pi} \{ [G\Gamma_R G^+] f_R + [G\Gamma_L G^+] f_L \}, \quad (2.2.22)$$

donde el termino entre corchetes es la versión matricial de la densidad de electrones por unidad de energía $[\mathcal{D}] = [G\Gamma_R G^+] f_R + [G\Gamma_L G^+] f_L$, en consecuencia, se puede escribir $[\mathcal{D}]$ como la suma de las densidades de electrones por unidad de energía del sistema ocasionadas por los contactos así:

$$[\mathcal{D}] = [\mathcal{D}_R] + [\mathcal{D}_L],$$

por lo anterior la matriz densidad se puede expresar como:

$$[\rho] = \int \frac{dE}{2\pi} [\mathcal{D}]. \quad (2.2.23)$$

El termino $G\Gamma_R G^+$ en (2.2.22) es la densidad de estados en el sistema debido a la unión con el electrodo de la derecha y el termino $G\Gamma_L G^+$ es la densidad de estados en el sistema debido a la unión con el electrodo de la izquierda, estos estados serán ocupados según f_R y f_L respectivamente. La densidad de electrones por unidad de energía, puede ser representada en términos de la función espectral haciendo uso de (C.0.12) junto con $G \equiv [EI_s - H_s - \Sigma_R - \Sigma_L]^{-1}$, (2.2.13) y (2.2.14); de éste modo, $A_R = G\Gamma_R G^+$ y $A_L = G\Gamma_L G^+$ y la densidad de electrones queda determinada por:

$$[\mathcal{D}] = [A_R] f_R + [A_L] f_L.$$

2.2.1. Flujos de Corriente (Inflow/Outflow).

El flujo de corriente se calcula con el sistema conectado a los dos contactos y se determinan los flujos de corriente ocasionados por los mismos, para luego encontrar una corriente neta en el sistema. La ecuación (2.2.5) en el dominio temporal está dada por:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{Bmatrix} \Theta_R \\ \psi \\ \Theta_L \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} H_R - i\eta & H_{aR}^+ & 0 \\ H_{aR} & H_s & H_{aL} \\ 0 & H_{aL}^+ & H_L - i\eta \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \Theta_R \\ \psi \\ \Theta_L \end{Bmatrix}.$$

Al hacer $\psi \rightarrow \psi\psi^+ = GSS^+G^+$ se obtienen términos cruzados los cuales son cero debido a la ortogonalidad.

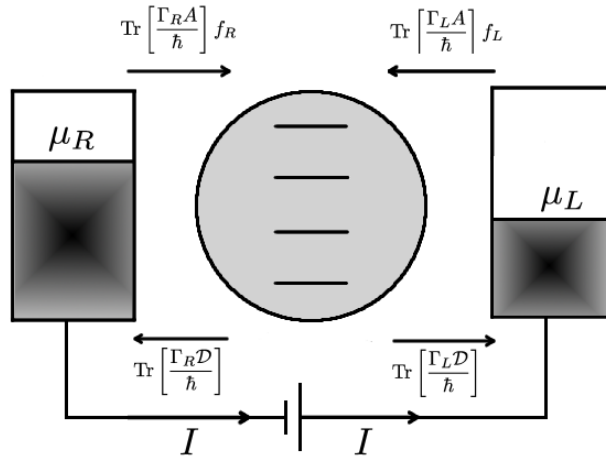


Figura 2.2.2.: Flujos de corriente de electrodo a electrodo y corriente neta.

En la Figura 2.2.2 se observan los flujos de corriente ocasionados por los contactos y una corriente neta I ; esta corriente es producida por la diferencia de los potenciales electroquímicos de los electrodos y es dibujada en dirección contraria al flujo de electrones, ya que la carga del electrón es negativa. El electrodo de la derecha tiende a llenar los estados del sistema hasta un nivel de energía μ_R con el fin de buscar el equilibrio con el sistema, por esta razón, este electrodo bombardea de electrones al sistema y al mismo tiempo el electrodo de la izquierda tiende a

desocupar los estados de energía del sistema hasta el nivel de energía μ_L . En el proceso se genera una corriente neta I en un circuito externo.

Con base en la explicación anterior se le da significado al termino $\text{Tr} \left[\frac{\Gamma_R \mathcal{D}}{\hbar} \right]$ en donde los electrones ubicados inicialmente en estados con una energía μ_R escapan del contacto y se ubican en los estados del sistema con un tiempo de vida dado por $\frac{\Gamma_R}{\hbar}$ (Ver: Apéndice D) y determinados por un factor de ocupación \mathcal{D} o densidad de electrones por unidad de energía. El flujo $\text{Tr} \left[\frac{\Gamma_R A}{\hbar} \right] f_R$, puede ser interpretado como la fracción de electrones dispersados por la interacción con el sistema, estos electrones dispersados tienden a retornar al electrodo y ubicarse nuevamente en estados con nivel de energía μ_R , donde estos estados presentan una densidad continua o función espectral A y serán ocupados por medio de una función de distribución f_R . Ocurre exactamente lo mismo con el otro electrodo.

El objetivo es buscar los flujos de corriente para cada electrodo conocidos en la literatura como (*inflow y outflow*) y calcular la corriente neta del sistema.

Flujo de Corriente en el Sistema Debido al Contacto de la Derecha.

La expresión (2.1.3) puede ser escrita de la forma:

$$E \begin{Bmatrix} \psi \\ \Theta_R \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} H_s & H_{a_R} \\ H_{a_R}^+ & H_R - i\eta \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \psi \\ \Theta_R \end{Bmatrix},$$

donde la versión dependiente del tiempo de la ecuación anterior, está dada por:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{Bmatrix} \psi \\ \Theta_R \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} H_s & H_{a_R} \\ H_{a_R}^+ & H_R - i\eta \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \psi \\ \Theta_R \end{Bmatrix},$$

de la cual se puede obtener:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \{\psi\} = [H_s] \{\psi\} + [H_{a_R}] \{\Theta_R\}. \quad (2.2.24)$$

Para calcular la corriente en el sistema se necesita conocer la variación temporal de la matriz densidad, representada por:

$$\frac{d}{dt} [\rho_R] = \sum_n f_R(\epsilon_n - \mu_R) \frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+, \quad (2.2.25)$$

haciendo uso de (2.2.24), se calcula $\frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+$ y se obtiene:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+ = \{\psi\}^+ ([H_s] \{\psi\} + [H_{a_R}] \{\Theta_R\}) - (\{\psi\}^+ [H_s] + \{\Theta_R\}^+ [H_{a_R}^+]) \{\psi\}.$$

El producto $\psi^+ \psi$ es un número, por lo cual la traza es irrelevante. De la expresión anterior se obtiene:

$$\frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+ = \frac{\text{Tr} [\psi^+ H_{a_R} \Theta_R - \Theta_R^+ H_{a_R}^+ \psi]}{i\hbar} \quad (2.2.26)$$

Al remplazar $\Theta_R = \Theta_{e_R} + \chi_R$, se tiene:

$$\frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+ = \frac{\text{Tr} [\psi^+ H_{a_R} \Theta_{e_R} - \Theta_{e_R}^+ H_{a_R}^+ \psi]}{i\hbar} - \frac{\text{Tr} [\chi_R^+ H_{a_R}^+ \psi - \psi^+ H_{a_R} \chi_R]}{i\hbar}, \quad (2.2.27)$$

donde el primer termino es el flujo de entrada de electrones (inflow) y el segundo termino es el de salida de electrones (outflow) al electrodo. Al reemplazar la relación $\psi = GS$ en el flujo de entrada, donde $S = S_R + S_L$, con $S_{R(L)} = H_{a_{R(L)}} \Theta_{e_{R(L)}}$ y $G = [EI_s - H_s - \Sigma_R - \Sigma_L]^{-1}$ se obtiene una expresión en términos de la función espectral A y S_R . Para el caso del flujo de salida se usan las relaciones (2.2.9) y (2.2.13), para obtener una expresión en términos de la matriz de ensanchamiento Γ_R y las funciones de onda ψ . Así la expresión (2.2.27) queda expresada como:

$$\frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+ = \frac{\text{Tr} [S_R S_R^+ A]}{\hbar} - \frac{\text{Tr} [\psi \psi^+ \Gamma_R]}{\hbar}. \quad (2.2.28)$$

Se reemplaza la expresión (2.2.28) en (2.2.25), para obtener el flujo neto de carga procedente del electrodo de la derecha, así:

$$\frac{d}{dt} [\rho_R] = I_R = \frac{1}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} f_R \text{Tr} [\Gamma_R A] - \frac{1}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} \text{Tr} [\mathcal{D} \Gamma_R],$$

donde $\mathcal{D} = A_R f_R$, lo cual indica que electrodos se encuentran en equilibrio local y $\Gamma_R = H_{a_R} A_R H_{a_R}^+$, por consiguiente la corriente es:

$$I_R = \frac{1}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} \tilde{I}_R(E). \quad (2.2.29)$$

Se observa que, la suma sobre todos los estados determina una corriente I_R , donde $\tilde{I}_R = f_R \text{Tr} [\Gamma_R A] - \text{Tr} [\mathcal{D} \Gamma_R]$.

Flujo de Corriente en el Sistema Debido al Contacto de la Izquierda.

Para determinar estos flujos de corriente, se escribe la ecuación de Schrödinger para el contacto de la izquierda conectado al sistema, así:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{Bmatrix} \psi \\ \Theta_L \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} H_s & H_{a_L} \\ H_{a_L}^+ & H_L - i\eta \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \psi \\ \Theta_L \end{Bmatrix},$$

en consecuencia la matriz densidad está determinada por:

$$\frac{d}{dt} [\rho_L] = \sum_{n'} f_R (\epsilon_{n'} - \mu_L) \frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+,$$

donde la derivada temporal de $\psi^+ \psi$, está dada por:

$$\frac{d}{dt} \{\psi\} \{\psi\}^+ = \frac{\text{Tr} [\psi^+ H_{a_L} \Theta_{e_L} - \Theta_{e_L}^+ H_{a_L}^+ \psi]}{i\hbar} - \frac{\text{Tr} [\chi_L^+ H_{a_L}^+ \psi - \psi^+ H_{a_L} \chi_L]}{i\hbar},$$

donde el primer termino es el flujo de corriente que entra al contacto y el segundo es el termino que sale del mismo, por lo cual se obtiene:

$$I_L = \frac{1}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} \tilde{I}_L. \quad (2.2.30)$$

2.2.2. Probabilidad de Transmisión.

En la subsección anterior se han calculado los flujos de corriente en el sistema debido a los electrodos, los cuales son expresados como la diferencia entre un flujo que entra al electrodo (*inflow*) y un flujo que sale del electrodo (*outflow*). Aquí se calcula una probabilidad de transmisión y la corriente neta I . Para lograr esto se determina la diferencia entre el flujo procedente del electrodo de la derecha y el flujo proveniente del electrodo de la izquierda, así:

$$I = I_R - I_L = \frac{1}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} (f_R \text{Tr} [\Gamma_R A] - \text{Tr} [\mathcal{D} \Gamma_R] - f_L \text{Tr} [\Gamma_L A] + \text{Tr} [\mathcal{D} \Gamma_L]).$$

Se asume que los electrodos se encuentran en equilibrio local, entonces $\mathcal{D} = A_R f_R + A_L f_L$, en consecuencia las energías de contacto en ambos electrodos son iguales, por lo tanto $\text{Tr} [\Gamma_R A_L] = \text{Tr} [\Gamma_L A_R]$ y la función espectral es $A = A_R + A_L$. Así la corriente neta en el sistema está dada por:

$$I = \frac{2e}{\hbar} \int \frac{dE}{2\pi} \mathcal{T}(E) (f_R - f_L) \quad (2.2.31)$$

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr} [\Gamma_R G \Gamma_L G^+], \quad (2.2.32)$$

donde $\mathcal{T}(E) = \text{Tr} [\Gamma_R A_L] = \text{Tr} [\Gamma_R G \Gamma_L G^+] = \text{Tr} [\Gamma_L G \Gamma_R G^+] = \text{Tr} [\Gamma_L A_R]$ y se conoce como la *probabilidad de transmisión*, la cual da información de la conducción de electrones en el sistema conectado a dos electrodos con energías Γ_R y Γ_L .

2.2.3. Formula de Landauer.

Landauer con el fin de comprender la conductancia eléctrica en el transporte cuántico, fue pionero en el uso de la teoría de dispersión llegando a la conclusión que “*conductancia es transmisión*.”

Partiendo de la función (2.2.31), se encuentra la relación entre la conductancia y la función de transmisión. Al aplicar una pequeña diferencia de potencial V se introducen cambios en la función de transmisión y en los potenciales electroquímicos de los electrodos, así la expresión (2.2.31), puede ser escrita a primer orden de aproximación como:

$$I \approx \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE \delta T(E) [f_R - f_L] + \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE T(E) \delta [f_R - f_L]$$

En donde el primer termino es cero y el segundo se puede expresar viendo las variaciones alrededor de los potenciales electroquímicos de cada electrodo mediante una serie de Taylor. Así las funciones de Fermi se escriben de la forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\exp[\beta(E - \mu_R)] + 1} &\approx f_R(E) \big|_{\mu_R} + \partial_E f_R(E) \big|_{\mu_R} (E - \mu_R) + \mathcal{O}(\mu_R^2) + \dots \\ \frac{1}{\exp[\beta(E - \mu_L)] + 1} &\approx f_L(E) \big|_{\mu_L} + \partial_E f_L(E) \big|_{\mu_L} (E - \mu_L) + \mathcal{O}(\mu_L^2) + \dots \end{aligned}$$

donde $\beta = \frac{1}{k_B T_0}$, con k_B la constante de Boltzman.

Las funciones de Fermi f_R y f_L evaluadas en los potenciales electroquímicos son iguales, al igual que sus derivadas, entonces la corriente neta en el sistema, se escribe como la derivada de la función de Fermi evaluada en el potencial químico de equilibrio $\bar{\mu}$. Ésta energía varía a lo

largo de todo el sistema, ya que un electrodo llena estados del sistema mientras que el otro vacía estados del sistema.

Al asumir que la diferencia entre μ_R y μ_L no es tan grande, se está considerando que la diferencia de $\bar{\mu}$ y $\mu_{R(L)}$ aún más pequeña (Ver: Figura 2.2.3), así:

$$\begin{aligned}\mu_R &\approx \bar{\mu} + \epsilon' \\ \mu_L &\approx \bar{\mu} - \epsilon',\end{aligned}$$

al eleminar ϵ' de ambas expresiones resulta:

$$\frac{\mu_R + \mu_L}{2} \approx \bar{\mu}.$$

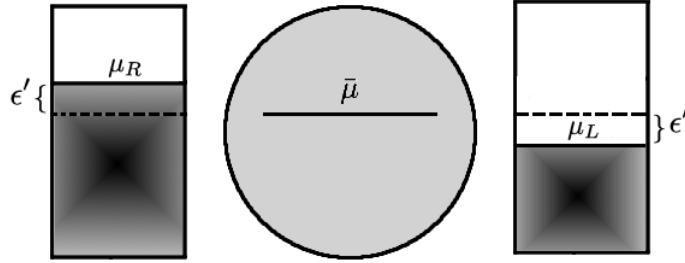


Figura 2.2.3.: Diferencia entre los potenciales electroquímicos de los electrodos, comparados con la energía de equilibrio $\bar{\mu}$.

Entonces, la corriente se puede escribir de la forma:

$$I \approx \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \mathcal{T}(E) \left(- \frac{\partial f(E)}{\partial E} \Big|_{\bar{\mu}} \right) (\mu_R - \mu_L),$$

donde $-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \Big|_{\bar{\mu}} = F_T$ es conocida en la literatura como función de ensanchamiento térmico, la cual tiene un pico muy pronunciado alrededor de $E = \bar{\mu}$. En este limite, el área bajo la curva es aproximadamente uno, obedeciendo el mismo comportamiento que la función delta, por lo cual, el resultado de la integral es la probabilidad de transmisión evaluada al rededor de la energía de equilibrio.

Al multiplicar y dividir por la carga la corriente queda en términos de la energía $eV = \mu_R - \mu_L$. Con lo anterior, la conductancia es expresada como:

$$\frac{I}{V} = \mathcal{G} = \frac{2e^2}{h} \mathcal{T}(E) \Big|_{\bar{\mu}} \quad (2.2.33)$$

La conductancia es proporcional a la función de transmisión evaluada alrededor de la energía de equilibrio, donde para el limite de bajas temperaturas, la energía de equilibrio $\bar{\mu}$ es la energía de equilibrio de Fermi E_F [33, 34].

TRANSPORTE A DIFERENCIAS DE TEMPERATURA.

Introducción al capítulo. Como continuación al formalismo del Capítulo 2, aquí se consideran los efectos de un gradiente de temperatura en el sistema nanoscópico. Estas consideraciones hacen que el interés se enfoque, en el estudio del transporte de carga y energía, producidos por la diferencia de temperatura en los contactos.

3.1. Coeficiente Seebeck ó Potencia Termoelectrica.

Los electrones responden a un campo total \mathcal{E} , en el cual está presente el campo eléctrico \mathbf{E} y un gradiente de potencial químico (Ver: Apéndice E). Además de esto, los electrones también responden a un gradiente de Temperatura como se muestra en el desarrollo de éste capítulo.

Por lo anterior definimos una cantidad llamada *Coeficiente Seebeck*, la cual es una constante de proporcionalidad entre el campo \mathcal{E} y un gradiente de temperatura, así se obtiene:

$$\mathcal{E} = Q\nabla T \quad (3.1.1)$$

La expresión anterior muestra que si existe un gradiente de temperatura en los electrodos, se crea una diferencia de potencial entre las dos regiones de alta y baja temperatura, que ocasiona una polarización y por tanto una diferencia de voltaje termoelectrico ΔV_T . Este voltaje termoelectrico, se encuentra integrando el campo \mathcal{E} , de la siguiente forma:

$$\Delta V_T = - \int_{\mathbf{r}_L}^{\mathbf{r}_R} \mathcal{E} \cdot d\mathbf{r} = Q \int_{\mathbf{r}_L}^{\mathbf{r}_R} (-\nabla T) \cdot d\mathbf{r} = -Q\Delta T, \quad (3.1.2)$$

donde $\Delta T = T_R - T_L$. Los efectos del gradiente de temperatura aplicado a los electrodos, se observan al considerarlos en equilibrio electroquímico con el sistema y al mantener una mínima diferencia de temperatura entre los electrodos, con $T_R \gtrsim T_L$. Al mantener ésta diferencia de temperatura, se mantiene un flujo continuo de energía y carga entre los dos electrodos. Si se remueve el gradiente de temperatura externo, el sistema tiende equilibrio térmico.

3.1.1. Coeficiente Seebeck y la Probabilidad de Transmisión.

Se tienen en cuenta las temperaturas locales de los electrodos T_R , T_L y una temperatura global de equilibrio T_0 . Así se asume un sistema con dos características a una diferencia de potencial electroquímico (Ver: Figura 2.2.3) y a una diferencia de temperatura (Ver: Figura 3.1.1). Los potenciales electroquímicos y las temperaturas locales de cada uno de los electrodos están dados por:

$$\text{Electrodo Derecha : } \begin{cases} \mu_R \approx \bar{\mu} + \epsilon' \\ T_R \approx T_0 + t' \end{cases} \quad (3.1.3)$$

$$\text{Electrodo Izquierda : } \begin{cases} \mu_L \approx \bar{\mu} - \epsilon' \\ T_L \approx T_0 - t' \end{cases} \quad (3.1.4)$$

Al solucionar las ecuaciones anteriores se encuentra la energía $\epsilon' = \frac{eV}{2}$ y la temperatura $t' = \frac{\Delta T}{2}$. Al considerar la diferencia de temperatura y la diferencia de potenciales electroquímicos muy pequeños, se obtiene: $T_R \approx T_L \approx T_0$ y $\mu_R \approx \mu_L \approx \bar{\mu}$.

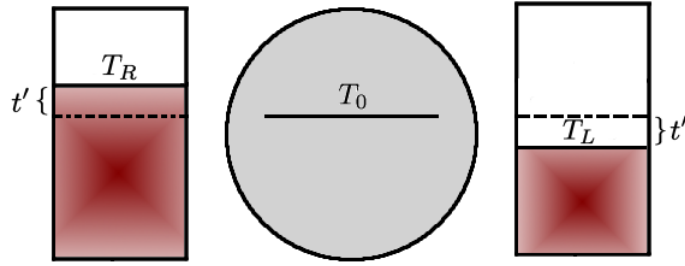


Figura 3.1.1.: Diferencia de temperatura entre los electrodos, comparadas con la temperatura de equilibrio global T_0 .

Se considera una función de Fermi para cada electrodo y una función de Fermi para el sistema, ésta última contiene información de la temperatura global T_0 y el potencial químico del sistema $\bar{\mu}$. Al expandir cada función de Fermi en series de Taylor alrededor de los potenciales electroquímicos y el potencial químico obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\exp \left[\frac{1}{K_B T_R} (E - \mu_R) \right] + 1} &\approx f_R(E) \big|_{\mu_R} + \partial_E f_R(E) \big|_{\mu_R} (E - \mu_R) + \mathcal{O}(\mu_R^2) + \dots \\ \frac{1}{\exp \left[\frac{1}{K_B T_0} (E - \bar{\mu}) \right] + 1} &\approx f(E) \big|_{\bar{\mu}} + \partial_E f(E) \big|_{\bar{\mu}} (E - \bar{\mu}) + \mathcal{O}(\bar{\mu}^2) + \dots \\ \frac{1}{\exp \left[\frac{1}{K_B T_L} (E - \mu_L) \right] + 1} &\approx f_L(E) \big|_{\mu_L} + \partial_E f_L(E) \big|_{\mu_L} (E - \mu_L) + \mathcal{O}(\mu_L^2) + \dots \end{aligned}$$

Se calcula la diferencia entre f_R y f , para obtener:

$$f_R(E) - f(E) \approx f_R(E) \big|_{\mu_R} - f(E) \big|_{\bar{\mu}} + \partial_E f_R(E) \big|_{\mu_R} (E - \mu_R) - \partial_E f(E) \big|_{\bar{\mu}} (E - \bar{\mu}).$$

Los dos primeros términos se anulan ya que ambas funciones evaluadas en μ_R y $\bar{\mu}$ son iguales a $\frac{1}{2}$ y de los términos restantes se obtiene:

$$\begin{aligned} f_R(E) &\approx f(E) + \partial_E f_R(E)|_{\bar{\mu}} \left(E - \mu_R - (E - \bar{\mu}) \frac{T_R}{T_0} \right) \\ &\approx f(E) + \partial_E f_R(E)|_{\bar{\mu}} \left(\left(1 - \frac{T_R}{T_0} \right) E + \left(-1 + \frac{T_R}{T_0} \right) \bar{\mu} - \frac{eV}{2} \right) \end{aligned}$$

Haciendo uso de la consideración $T_R \approx T_L$ y $\mu_R \approx \mu_L$, se puede obtener fácilmente:

$$f_R(E) \approx f(E) - \partial_E f(E)|_{\bar{\mu}} \left(\frac{eV}{2} - (E - \bar{\mu}) \frac{\Delta T}{2T_0} \right) \quad (3.1.5)$$

Se repite el procedimiento para calcular $f_L(E)$ y se obtiene:

$$f_L(E) \approx f(E) + \partial_E f(E)|_{\bar{\mu}} \left(\frac{eV}{2} - (E - \bar{\mu}) \frac{\Delta T}{2T_0} \right) \quad (3.1.6)$$

Si reemplazamos las anteriores expresiones en (2.2.31), se consigue una expresión para la corriente, considerando los efectos de la diferencia de temperatura en los electrodos:

$$\begin{aligned} I &\approx \frac{2e^2 V}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left(- \frac{\partial f(E)}{\partial E} \Big|_{\bar{\mu}} \right) \mathcal{T}(E) \\ &\quad - \frac{e}{\pi \hbar} \frac{\Delta T}{T_0} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left(- \frac{\partial f(E)}{\partial E} \Big|_{\bar{\mu}} \right) (E - \bar{\mu}) \mathcal{T}(E), \end{aligned} \quad (3.1.7)$$

de la primera integral se obtiene la probabilidad de transmisión evaluada en el potencial químico $\bar{\mu}$ y la segunda integral es evaluada haciendo uso de la *expansión de Sommerfeld* (Ver: Apéndice F). En la expresión (F.0.2), se observa que el término $(E - \bar{\mu}) \mathcal{T}(E)$ es el resultado de la integral de una función $\varphi(E)$, la cual evaluada para energías en $-\infty$ es cero y para energías en ∞ diverge no muy rápido, por lo anterior el segundo termino de la expresión (3.1.7), es de la forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \left(- \frac{\partial f(E)}{\partial E} \Big|_{\bar{\mu}} \right) (E - \bar{\mu}) \mathcal{T}(E) = \left[\int_{-\infty}^{\bar{\mu}} \varphi(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (K_B T_0)^2 \frac{d}{dE} \varphi(E) \Big|_{\bar{\mu}} \right],$$

se puede escribir la corriente como:

$$\begin{aligned} I &\approx \frac{2e^2 V}{h} \mathcal{T}(E)|_{\bar{\mu}} - \frac{e}{\pi \hbar} \frac{\pi^2 K_B^2}{3} T_0 \frac{\partial \mathcal{T}(E)}{\partial E} \Big|_{\bar{\mu}} \Delta T \\ &= \mathcal{G}_0 V \mathcal{T}(E)|_{\bar{\mu}} + e L_{eE} \Delta T, \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

donde L_{eE} prueba que un gradiente de temperatura induce tanto una flujo de partículas como un flujo de energía. Ahora, con el objetivo de buscar el voltaje termoelectrico, se genera en los electrodos equilibrio electroquímico, por tanto la corriente neta es cero y sobrevive únicamente la diferencia de voltaje termoelectrico ΔV_T , producido por la diferencia de temperatura ΔT , así resulta:

$$\Delta V_T = - \frac{\pi^2 K_B^2}{3e} T_0 \frac{1}{\mathcal{T}(E)} \frac{\partial \mathcal{T}(E)}{\partial E} \Big|_{\bar{\mu}} \Delta T \quad (3.1.9)$$

Al relacionar la expresión anterior con (3.1.2), se obtiene el coeficiente Seebeck Q dado por:

$$Q = -\frac{\pi^2 K_B^2}{3e} T_0 \frac{1}{\mathcal{T}(E)} \frac{\partial \mathcal{T}(E)}{\partial E} \bigg|_{\bar{\mu}}, \quad (3.1.10)$$

esta predicción únicamente es valida a bajas temperaturas, donde $\bar{\mu} \rightarrow E_F$ y la función de transmisión es evaluada en la energía de equilibrio de Fermi E_F [31,35].

Parte III.

APLICACIÓN DEL METODO

DECIMACIÓN Y EL CÁLCULO DE FUNCIONES DE GREEN.

Introducción al capítulo. En este capítulo se plantea el *método de decimación*, basado en el formalismo de funciones de Green, el cual lleva el conjunto de ecuaciones de movimiento del electrón en un sistema bidimensional, a un conjunto de ecuaciones de movimiento equivalentes en un sistema unidimensional. Las nuevas ecuaciones de movimiento son analizadas teniendo en cuenta las diferentes perturbaciones entre átomos de la molécula, como las ocasionadas por los electrodos para determinar las correspondientes funciones de Green.

4.1. Procedimiento de Decimación y Ecuaciones de Movimiento.

Una forma de resolver un conjunto de ecuaciones que permite hallar las componentes de la función de Green (G_{ii}) de un sistema unidimensional, es conocido como método de decimación. En éste trabajo se aplica el método de decimación a la molécula de bifenilo, para obtener una redefinición de las energías por sitio de la molécula y los enlaces entre los sitios.

El método de decimación o renormalización del sistema consiste en reescribir las ecuaciones de movimiento del electrón, que pasa por cada uno de los doce sitios atómicos del sistema, ecuaciones determinadas por (1.3.9), de esta manera se obtienen, ecuaciones equivalentes a las originales pero con energías efectivas \tilde{t} y \tilde{v} , además de una energía por sitio efectiva de la forma $\tilde{\epsilon}$, tal como se observa en la Figura 4.1.2.

4.1.1. Renormalización de la Molécula de Bifenilo.

El sistema está determinado por los doce átomos de carbono con energía por sitio ϵ , tal como se muestra en la Figura 4.1.1a y puede ser reorganizado como se muestra en la Figura 4.1.1b, ya que por visualización geométrica (no afecta el cálculo de las funciones de Green).

Cada sitio atómico tiene asociada una función de Green local no perturbada, por tanto, el uso de (1.3.7) nos permite escribir las ecuaciones de movimiento del electrón en cada sitio con la interacción respectiva de sus primeros vecinos.

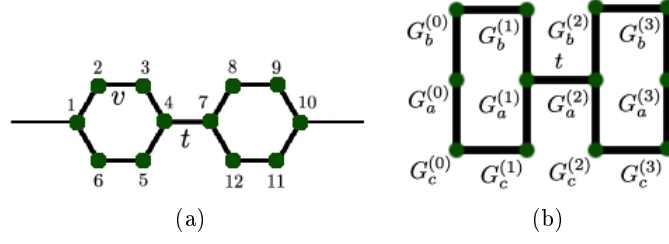


Figura 4.1.1.: Diagrama de una molécula de bifenilo sin contactos.

Renombrando los sitios atómicos tal como muestra la Figura 4.1.1b, se determina un primer conjunto de ecuaciones en donde se tienen en cuenta los sitios con subíndice cero de la siguiente forma:

$$G_{00}^a = G_a^{(0)} + G_a^{(0)}vG_{00}^b + G_a^{(0)}vG_{00}^c \quad (4.1.1)$$

$$G_{00}^b = G_b^{(0)} + G_b^{(0)}vG_{00}^a + G_b^{(0)}vG_{01}^b \quad (4.1.2)$$

$$G_{00}^c = G_c^{(0)} + G_c^{(0)}vG_{00}^a + G_c^{(0)}vG_{01}^c. \quad (4.1.3)$$

Con,

$$G_{01}^b = G_b^{(1)}vG_{00}^b + G_b^{(1)}vG_{01}^a \quad (4.1.4)$$

$$G_{01}^c = G_c^{(1)}vG_{00}^c + G_c^{(1)}vG_{01}^a \quad (4.1.5)$$

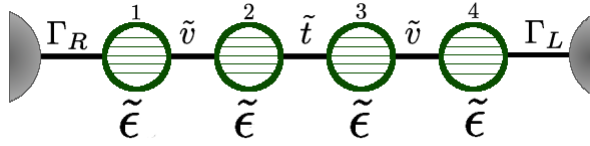


Figura 4.1.2.: Molécula de bifenilo decimada.

Las ecuaciones G_{00}^b y G_{00}^c , se obtienen al solucionar el sistema de ecuaciones anterior, con lo cual resulta:

$$G_{00}^b = \frac{G_b^{(0)} + G_b^{(0)}vG_{00}^a}{1 - G_b^{(0)}G_b^{(1)}v^2} + \frac{G_b^{(0)}G_b^{(1)}v^2G_{01}^a}{1 - G_b^{(0)}G_b^{(1)}v^2} \quad (4.1.6)$$

$$G_{00}^c = \frac{G_c^{(0)} + G_c^{(0)}vG_{00}^a}{1 - G_c^{(0)}G_c^{(1)}v^2} + \frac{G_c^{(0)}G_c^{(1)}v^2G_{01}^a}{1 - G_c^{(0)}G_c^{(1)}v^2} \quad (4.1.7)$$

se reemplaza (4.1.6) y (4.1.7) en (4.1.1) para obtener:

$$G_{00}^a = \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0\tilde{v}G_{01}^a, \quad (4.1.8)$$

donde \tilde{G}_0 y \tilde{v} están dadas por (4.1.9), donde se considera $G_a^{(0)} = G_b^{(0)} = \dots = G_0$, ya que las funciones de Green locales en la molécula de bifenilo son iguales para todos los sitios atómicos.

Por tanto, la nueva función local efectiva \tilde{G}_0 , con energía $\tilde{\epsilon}$ y la nueva energía efectiva de enlace \tilde{v} (Ver: Figura 4.1.2), están dadas por:

$$\tilde{G}_0 = \frac{G_0 - G_0^3 v^2 + 2G_0^2 v}{1 - 3G_0^2 v^2}, \quad \tilde{v} = \frac{2G_0^3 v^3}{G_0 - G_0^3 v^2 + 2G_0^2 v} \quad (4.1.9)$$

A continuación se construye un segundo conjunto de ecuaciones de una forma similar a la anterior, a partir las ecuaciones de movimiento con subíndice a . Con este procedimiento se busca llevar toda la información hacia los sitios con función de Green $G_a^{(i)}$:

$$G_{11}^a = G_a^{(1)} + G_a^{(1)} v G_{11}^b + G_a^{(1)} v G_{11}^c + G_a^{(1)} t G_{12}^a \quad (4.1.10)$$

$$G_{11}^b = G_b^{(1)} + G_b^{(1)} v G_{11}^a + G_b^{(1)} v G_{10}^b \quad (4.1.11)$$

$$G_{11}^c = G_c^{(1)} + G_c^{(1)} v G_{11}^a + G_c^{(1)} v G_{10}^c. \quad (4.1.12)$$

Donde,

$$G_{10}^b = G_b^{(0)} v G_{11}^b + G_b^{(0)} v G_{10}^a \quad (4.1.13)$$

$$G_{10}^c = G_c^{(0)} v G_{11}^c + G_c^{(0)} v G_{10}^a. \quad (4.1.14)$$

De las expresiones anteriores se obtiene:

$$G_{11}^a = \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0 \tilde{v} G_{10}^a + \tilde{G}_0 \tilde{t} G_{12}^a \quad (4.1.15)$$

en donde \tilde{G}_0 y \tilde{v} están dadas por (4.1.9) y se encuentra una nueva energía de unión entre los dos anillos de benceno \tilde{t} .

$$\tilde{t} = \frac{t(1 - G_0^2 v^2)}{1 - G_0^2 v^2 + 2G_0 v} = \frac{v(1 - G_0^2 v^2) \cos^2(\varphi)}{1 - G_0^2 v^2 + 2G_0 v}, \quad (4.1.16)$$

donde, φ es el ángulo de torsión entre los dos anillos de benceno.

Para las columnas tres y cuatro de átomos de carbono se realiza el mismo procedimiento, en el que resulta la misma información, por tanto se obtendrá un sistema unidimensional para el propagador no perturbado y las energías de enlace (Ver: Figura 4.1.2).

4.1.2. Funciones de Green para el Sistema electrodo-molécula-electrodo.

Realizada la decimación del sistema molecular, es necesario encontrar la función de Green del electrón que pasa del sitio 1 al sitio N , donde $N = 4$ con las interacciones producidas por los electrodos. A partir del nuevo sistema y mediante el uso de la expresión (1.3.8), se obtiene G_{1N} , el cual está dado por:

$$G_{1N} = G_0^{1N} + G_0^{11} \sum_{\nu} \Gamma_R^{\nu} G_{RN}^{\nu} + G_0^{1N} \sum_{\nu} \Gamma_L^{\nu} G_{LN}^{\nu}, \quad (4.1.17)$$

donde G_{RN}^{ν} y G_{LN}^{ν} son los propagadores desde cada uno de los electrodos al sitio N , G_0^{11} y G_0^{1N} son los propagadores no perturbados para el electrón y la suma corre sobre ν interacciones. Se emplea el mismo procedimiento que se usó en la subsección 4.1.1, así, las funciones de Green G_{RN}^{ν} y G_{LN}^{ν} están dadas por:

$$G_{RN}^{\nu} = G_{0(R)}^{\nu} \Gamma_R^{\nu} G_{1N} \quad (4.1.18)$$

$$G_{LN}^{\nu} = G_{0(L)}^{\nu} \Gamma_L^{\nu} G_{NN} \quad (4.1.19)$$

Reemplazando (4.1.18) y (4.1.19) en (4.1.17) se obtiene:

$$\begin{aligned} G_{1N} &= G_0^{1N} + G_0^{11} \sum_{\nu} \Gamma_R^{\nu} G_{0(R)}^{\nu} \Gamma_R^{\nu} G_{1N} + G_0^{1N} \sum_{\nu} \Gamma_L^{\nu} G_{0(L)}^{\nu} \Gamma_L^{\nu} G_{NN} \\ &= G_0^{1N} + G_0^{11} \Sigma_R G_{1N} + G_0^{1N} \Sigma_L G_{NN}, \end{aligned} \quad (4.1.20)$$

con $\Sigma_R = \sum_{\nu} (\Gamma_R^{\nu})^2 G_{0(R)}^{\nu}$ y $\Sigma_L = \sum_{\nu} (\Gamma_L^{\nu})^2 G_{0(L)}^{\nu}$. De igual forma se encuentra G_{NN} en términos de las auto-energías.

$$G_{NN} = G_0^{NN} + G_0^{N1} \sum_{\nu} \Gamma_R^{\nu} G_{RN}^{\nu} + G_0^{NN} \sum_{\nu} \Gamma_L^{\nu} G_{LN}^{\nu}. \quad (4.1.21)$$

Al reemplazar (4.1.18) y (4.1.19) en (4.1.21) se obtiene:

$$G_{NN} = G_0^{NN} + G_0^{N1} \Sigma_R G_{1N} + G_0^{NN} \Sigma_L G_{NN} \quad (4.1.22)$$

$$G_{NN} = \frac{G_0^{NN} + G_0^{N1} \Sigma_R G_{1N}}{1 - G_0^{NN} \Sigma_L}. \quad (4.1.23)$$

Finalmente, al introducir (4.1.23) en (4.1.20) y despejando G_{1N} se obtiene:

$$G_{1N} = \frac{G_0^{1N}}{1 - G_0^{NN} \Sigma_L - G_0^{11} \Sigma_R + G_0^{11} G_0^{NN} \Sigma_R \Sigma_L - G_0^{1N} G_0^{N1} \Sigma_L \Sigma_R},$$

donde la expresión anterior se puede escribir de la forma:

$$G_{1N} = \frac{G_0^{1N}}{(1 - G_0^{NN} \Sigma_L)(1 - G_0^{11} \Sigma_R) - (G_0^{1N})^2 \Sigma_L \Sigma_R} \quad (4.1.24)$$

Las funciones G_0^{1N} , G_0^{NN} y G_0^{11} ,¹ se determinan al emplear nuevamente la ecuación de Dyson. Al calcular G_0^{1N} , G_0^{NN} y G_0^{11} con $N = 4$, se obtiene:

$$G_0^{14} = \tilde{G}_0 \tilde{v} G_0^{24} \quad (4.1.25)$$

$$G_0^{24} = \tilde{G}_0 \tilde{t} G_0^{34} + \tilde{G}_0 \tilde{v} G_0^{14} \quad (4.1.26)$$

$$G_0^{34} = \tilde{G}_0 \tilde{v} G_0^{44} + \tilde{G}_0 \tilde{t} G_0^{24} \quad (4.1.27)$$

$$G_0^{44} = \tilde{G}_0 + \tilde{G}_0 \tilde{v} G_0^{34} \quad (4.1.28)$$

Se soluciona el sistema de ecuaciones con el fin de encontrar G_0^{14} y G_0^{44} , y al considerar el caso en que los dos electrodos son iguales se cumple $G_0^{11} = G_0^{44}$, por lo cual:

$$G_0^{44} = \frac{\tilde{G}_0(1 - \tilde{G}_0^2 \tilde{t}^2 - \tilde{G}_0^2 \tilde{v}^2)}{1 - 2\tilde{G}_0^2 \tilde{v}^2 - \tilde{G}_0^2 \tilde{t}^2 + \tilde{G}_0^4 \tilde{v}^4} \quad (4.1.29)$$

y

$$G_0^{14} = \frac{\tilde{G}_0^4 \tilde{v}^2 \tilde{t}}{1 - 2\tilde{G}_0^2 \tilde{v}^2 - \tilde{G}_0^2 \tilde{t}^2 + \tilde{G}_0^4 \tilde{v}^4}. \quad (4.1.30)$$

¹ G_0^{1N} , G_0^{NN} y G_0^{11} son funciones de Green no perturbadas por los electrodos, pero presentan perturbaciones a primeros vecinos.

Parte IV.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN LA MOLÉCULA BIFENILO.

Introducción al capítulo. En éste capítulo se muestran los resultados analíticos y numéricos obtenidos de la aplicación del método de decimación y el formalismo de Landauer a la molécula de bifenilo. Analizar la transmisión del electrón a través del sistema molecular resulta primordial para poder observar comportamientos, como la energía de inyección del electrón y la conductancia en consideraciones de equilibrio térmico. Aquí también se considera el comportamiento de la molécula bajo un gradiente de temperatura y se analiza el paso de carga y energía bajo estos efectos.

5.1. Transmisión en la Molécula de Bifenilo.

La probabilidad de transmisión $\mathcal{T}(E)$ a través de la molécula, se calcula por medio de (2.2.32), donde la función de Green $G(E)$ para el sistema está dada por (4.1.24) con $N = 4$, de tal forma:

$$G_{14} = \frac{G_0^{14}}{(1 - G_0^{44}\Sigma_L)(1 - G_0^{11}\Sigma_R) - (G_0^{14})^2 \Sigma_L \Sigma_R}, \quad (5.1.1)$$

siendo la auto-energía $\Sigma_{R(L)}$ un valor complejo, en donde su parte real representa una corrección al Hamiltoniano y su parte imaginaria ensancha el nivel de energía y otorga a los estados del sistema tiempos de vida finitos, así las auto-energías están dadas por: $\Sigma_L = -\Sigma_L^+$ y $\Sigma_R = -\Sigma_R^+$, donde pueden expresarse en términos de la matriz de ensanchamiento (2.1.10), por lo cual $\Sigma_L = -i\frac{\Gamma_L}{2}$, y $\Sigma_R = -i\frac{\Gamma_R}{2}$; al asumir que los dos electrodos poseen las mismas características se tiene que $\Sigma_L = \Sigma_R = \bar{\Sigma} = -i\frac{\bar{\Gamma}}{2}$. Debido a lo anterior, la expresión (5.1.1) queda de la forma:

$$G_{14} = \frac{G_0^{14}}{\left(1 + iG_0^{44}\frac{\bar{\Gamma}}{2}\right)^2 + (G_0^{14})^2 \frac{\bar{\Gamma}^2}{4}}. \quad (5.1.2)$$

La probabilidad de transmisión $\mathcal{T}(E)$ en términos de la función de Green G_{14} , está dada por:

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr} [\Gamma_L G_{14} \Gamma_R G_{14}^+], \quad (5.1.3)$$

donde G_{14}^+ es la función de Green avanzada para una molécula de bifenilo acoplada a dos contactos mediante las energías Γ_L y Γ_R . Debido a la consideración de electrón no interactuante, el electrón que pasa a través de los átomos de carbono en la molécula de bifenilo solo ocupará un estado por cada átomo de carbono, lo que significa que se considera únicamente un nivel de conducción en el sistema, así Γ_R , Γ_L y las funciones de Green son números y no matrices, de tal manera que:

$$\mathcal{T}(E) = \text{Tr} [\Gamma_L G_{14} \Gamma_R G_{14}^+] = \Gamma_L G_{14} \Gamma_R G_{14}^+. \quad (5.1.4)$$

Al reemplazar la expresión (5.1.2) en la función de transmisión se obtiene:

$$\mathcal{T}(E) = \frac{(\bar{\Gamma} G_0^{14})^2}{\left| \left(1 + i G_0^{44} \frac{\bar{\Gamma}}{2} \right)^2 + (G_0^{14})^2 \frac{\bar{\Gamma}^2}{4} \right|^2}. \quad (5.1.5)$$

Esta función es la probabilidad de transmisión para un único electrón con energía de inyección E a través de la molécula de bifenilo, donde las funciones de Green G_0^{44} y G_0^{14} son los propagadores para el sitio 4 y del sitio 1 al sitio 4 de la molécula (Ver: Figura 4.1.2) y están dados por (4.1.29) y (4.1.30).

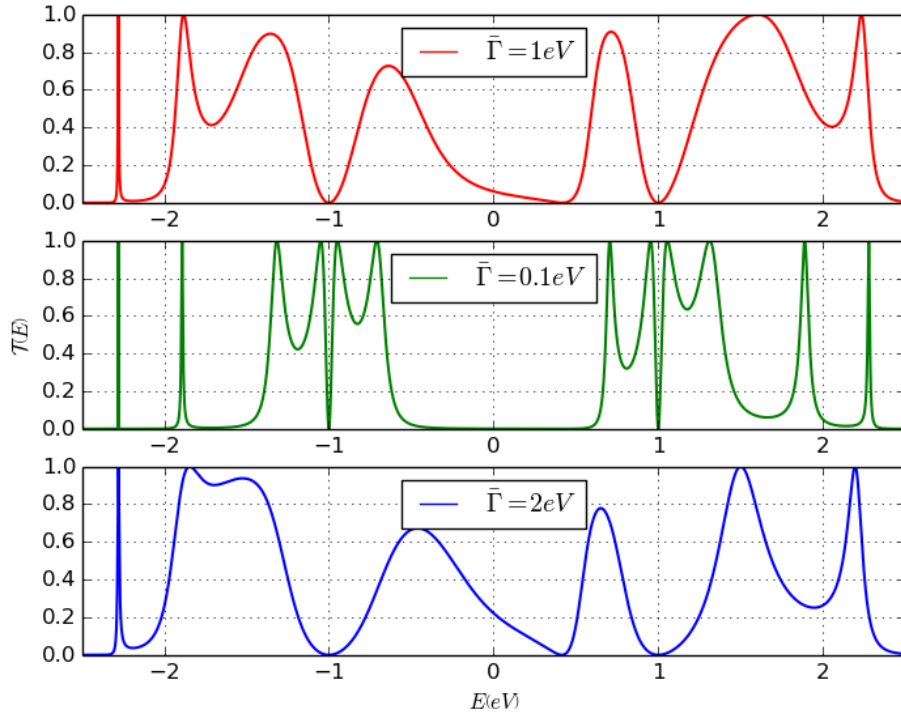


Figura 5.1.1.: Probabilidad de transmisión a través de molécula de bifenilo con tres tipos de acoplamiento electrodo-molécula-electrodo.

Se presentan los resultados calculados para la probabilidad de transmisión (5.1.5) en la Figura 5.1.1. De aquí en adelante se fijan las energías por sitio ϵ , al igual que las energías en los electrodos ϵ_{n_R} y ϵ_{n_L} presentes en el Hamiltoniano (1.2.1), así que $\epsilon = \epsilon_{n_R} = \epsilon_{n_L} = 0 \text{ eV}$; la energía de enlace

t entre cada anillo de la molécula de bifenilo tiene un valor de $t = v \cos^2(\varphi)$, siendo $v = 1eV$ la energía de enlace entre átomos de carbono en la molécula.

En el calculo de la probabilidad de transmisión se considera una molécula plana, es decir con $\varphi = 0$, donde las energías de enlace Γ_L y Γ_R son las mismas, para los dos tipos de acoplamientos: un acoplamiento débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$ y acoplamientos fuertes $\bar{\Gamma} = 1eV$ y $\bar{\Gamma} = 2eV$. Se fija la energía de equilibrio de Fermi E_F en cero y se mide la energía en unidades de v .

La Figura 5.1.1 muestra la variación de la transmisión en función de la energía de inyección del electrón E , en donde las curvas roja y azul son las transmisiones para los acoplamientos fuertes y la curva verde es la transmisión para un acoplamiento débil.

Los picos de resonancia están asociados con las energías propias de la molécula y al observar el caso del acoplamiento débil, existe una resonancia para cada uno de los 12 sitios atómicos en la molécula de bifenilo, éste hecho es debido a que los estados de los electrodos no se han mezclado con los de la molécula. También se puede ver que los picos de resonancia se encuentran localizados en forma simétrica, separados por la brecha de energía alrededor de la energía de Fermi E_F , y en los acoplamientos fuertes, algunos de los picos de resonancia desaparecen cambiando así los valores propios de la molécula, esto ocurre por la hibridación o mezcla ya mencionada, como se ha reportado en [27].

5.2. Corriente en la Molécula de Bifenilo.

La corriente es calculada para la molécula de bifenilo mediante la expresión (2.2.31), donde se tienen en cuenta dos clases de unión de la molécula a los electrodos, además de lo anterior se hace rotar un anillo de la molécula, donde la energía de acoplamiento entre los anillos es de la forma $t = v \cos^2(\varphi)$. La Figura 5.2.1 muestra la relación $\frac{I}{I_0}$ para las configuraciones $\bar{\Gamma} = 0,1eV$, $\bar{\Gamma} = 1eV$ y $\bar{\Gamma} = 2eV$ de energía de acoplamiento de la molécula con los electrodos, donde $I_0 = \frac{2e}{h}$ y presenta unidades de corriente por unidades de acción.

Como se puede observar, al aumentar el voltaje aplicado, la diferencia entre potenciales electroquímicos se hace más grande, cuando un potencial electroquímico coincide con un valor propio de la molécula, hay un salto en la energía de inyección del electrón, tal como se observa en las curvas de las Figuras 5.2.1a, 5.2.1b y 5.2.1c; cuando la molécula se satura, es decir, no puede almacenar más electrones, la energía de inyección pasa a ser una constante y no habrá saltos de energía por más que se incremente la diferencia entre potenciales electroquímicos. Esto se observa en todas las curvas para un voltaje alrededor de los $5V$. Para este valor se obtiene una máxima energía de inyección del electrón, en donde energía se encuentra relacionada directamente con la corriente I , así que un máximo en la energía de inyección representa un máximo en la amplitud de la corriente. También se observa que a diferentes ángulos de giro entre los anillos de la molécula se obtienen propiedades conductoras o completamente aislantes.

Ahora se considera la molécula plana y se realizan variaciones de temperatura global del sistema T_0 en el acoplamiento en donde se ha observado mayor amplitud en la energía de inyección, el cual es $\bar{\Gamma} = 1eV$ (Ver: Figura 5.2.2).

En la Figura 5.2.2 se encuentran representadas cuatro curvas relacionadas para cuatro temperaturas globales diferentes $T_0 = 0K$, $T_0 = 50K$, $T_0 = 200K$ y $T_0 = 300K$; las ampliaciones observadas en los recuadros en el interior del gráfico, muestran que las variaciones de temperatura producen cambios demasiado pequeños en la energía de inyección del electrón, por lo cual los cambios de temperatura por debajo de la temperatura ambiente no producen un cambio considerable en las propiedades de transporte.

La corrientes calculadas mediante el formalismo de Landauer no presentan el comportamiento

ohmico predicho por la electrodinámica clásica, esto se debe a que al utilizar el formalismo de Landauer se encuentra información a un nivel nanoscópico propio de la mecánica cuántica.

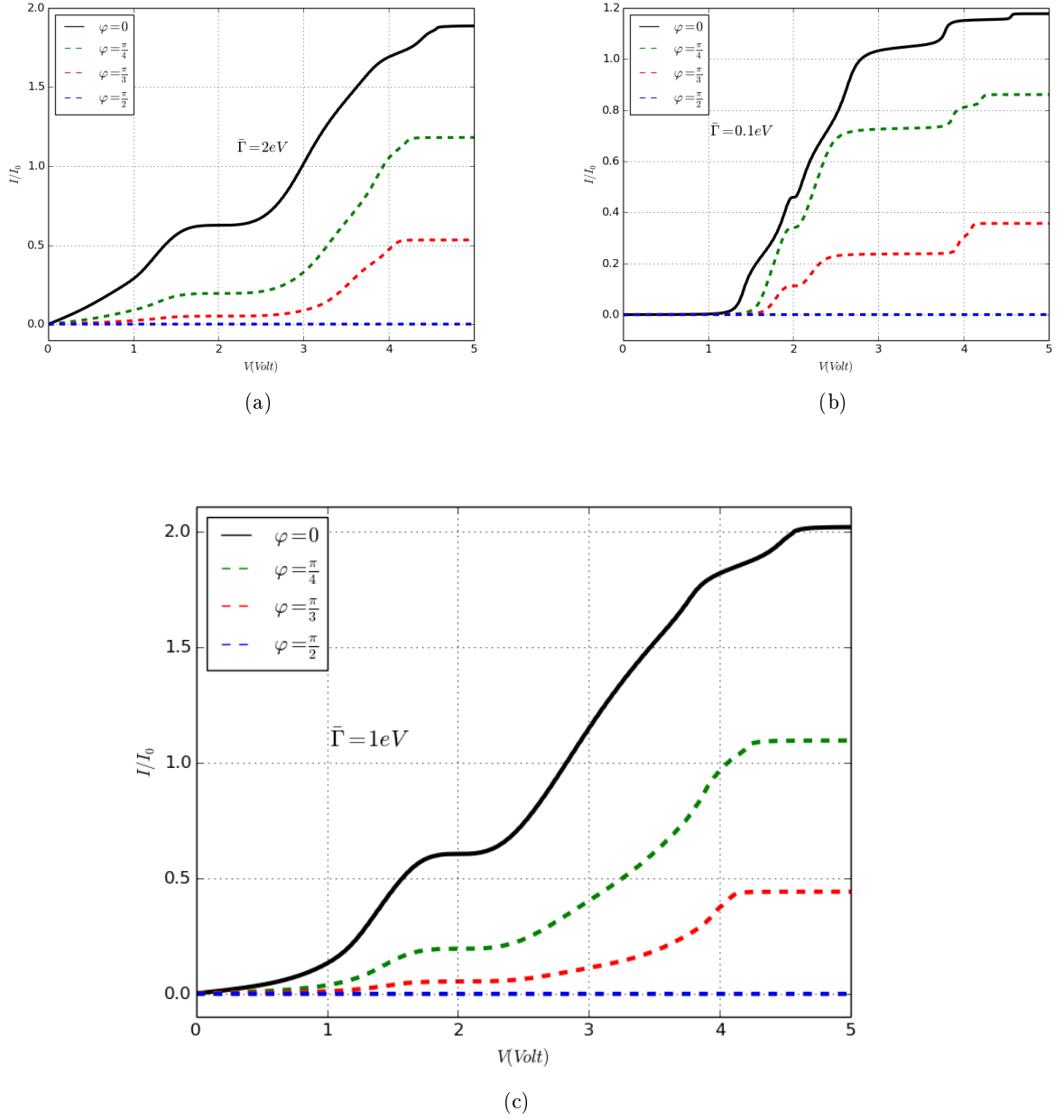


Figura 5.2.1.: Energías de inyección del electrón para dos tipos de acoplamiento, débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$ y fuerte $\bar{\Gamma} = 1eV$ y $\bar{\Gamma} = 2eV$, considerando diferentes ángulos de giro en uno de los anillos de la molécula.

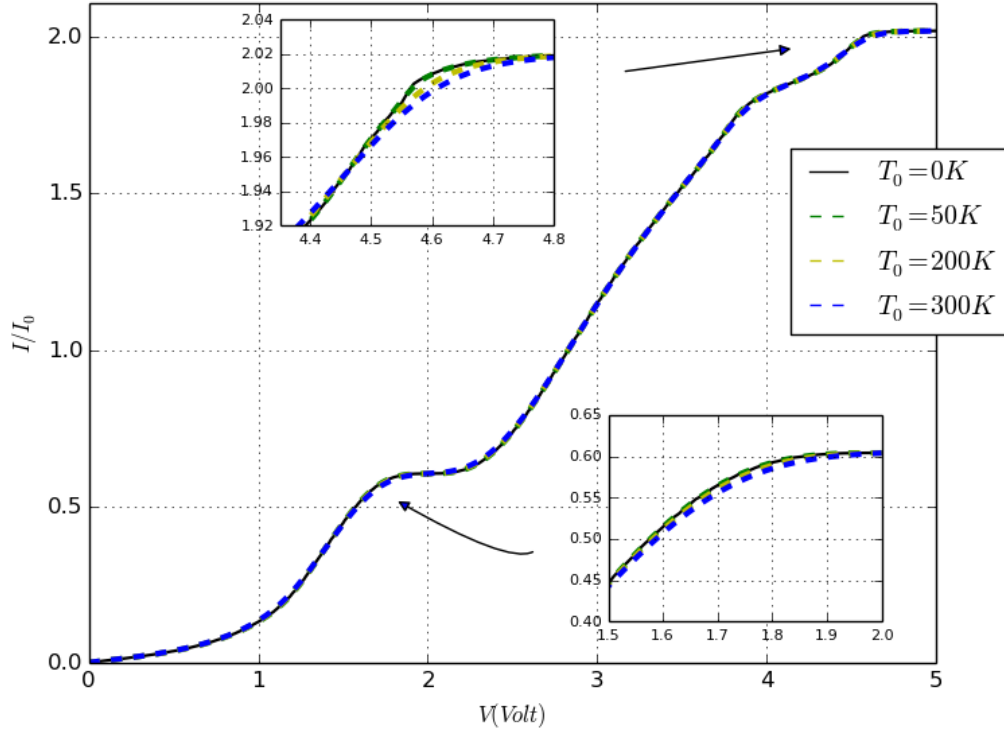


Figura 5.2.2.: Energía de inyección del electrón para temperaturas por debajo de la temperatura ambiente.

5.3. Conductancia en la Molécula de Bifenilo.

La conductancia dada por (2.2.33) es calculada para un acoplamiento fuerte de $\bar{\Gamma} = 1eV$ y con energías por sitio $\epsilon = 0$. Aquí al igual que en la sección anterior, se hace rotar un anillo de la molécula de bifenilo φ , para cuatro valores diferentes $\varphi = 0$, $\varphi = \frac{\pi}{4}$, $\varphi = \frac{\pi}{3}$ y $\varphi = \frac{\pi}{2}$, como se ve en la Figura 5.3.1.

La conductancia es la función de transmisión $\mathcal{T}(E)$ veces una constante de normalización, ésta constante tiene un valor de $\mathcal{G}_0 = \frac{2e^2}{h}$. Se observa que para $\varphi = 0$ se obtiene un valor máximo en la conductancia y a medida que el ángulo aumenta la conductancia disminuye ya que el electrón tiene menor probabilidad de transmisión para cualquier valor de energía. Esto sucede porque los orbitales de conducción de los átomos de carbono están ortogonalmente localizados, por lo cual la existencia de un ángulo $\varphi = \frac{\pi}{2}$ en los anillos de la molécula produce una conductancia nula. Lo más importante de estos resultados es que las características conductoras y aislantes de la molécula de bifenilo pueden ser controladas por medio de la rotación de los anillos.

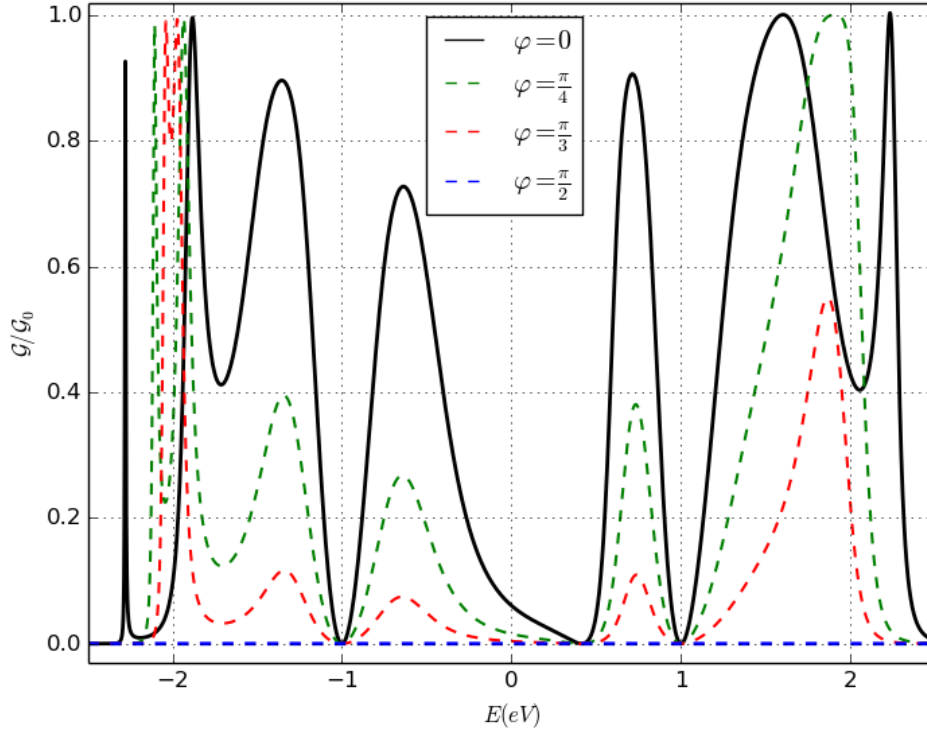


Figura 5.3.1.: Conductancia de la molécula de bifenilo para $\bar{\Gamma} = 1\text{eV}$.

5.4. Coeficiente Seebeck en la Molécula de Bifenilo.

Se estudian los efectos de transporte en una molécula de bifenilo sometida a un gradiente de temperatura, donde estos efectos son analizados por medio del coeficiente Seebeck, el cual está dado por (3.1.10). Se tienen en cuenta dos tipos de unión de la molécula con los electrodos, de la misma forma como se ha realizado para la probabilidad de transmisión (Ver: Figura 5.1.1).

La energía de equilibrio de Fermi E_F se encuentra determinada respecto al alto orbital molecular ocupado, por sus siglas en inglés (HOMO) y al bajo orbital molecular desocupado, por sus siglas en inglés (LUMO)¹. Estos orbitales atómicos están localizados en $E_H \sim 0,5\text{eV}$ y en $E_L \sim -0,5\text{eV}$, los cuales están representados por picos de resonancia en la función de transmisión (Ver: Figura 5.1.1).

En la Figura 5.4.1, se observa que la molécula de bifenilo presenta un incremento en las propiedades termoeléctricas en energías, donde hay un nodo en la función de transmisión, este fenómeno es explicado en [36] para un conjunto de moléculas diferentes, en donde los nodos de la función de transmisión indican que el sistema es muy desordenado para estos valores de energía, lo cual bloquea completamente el transporte de carga, pero la entropía del sistema crece considerablemente.

El cambio de signo en el coeficiente Seebeck depende de si la conductancia es determinada por

¹El alto orbital molecular ocupado (HOMO) en los semiconductores orgánicos, es el análogo a la banda de valencia en los semiconductores inorgánicos y el bajo orbital desocupado (LUMO) es el análogo a la banda de conducción.

electrones o huecos [37,38].

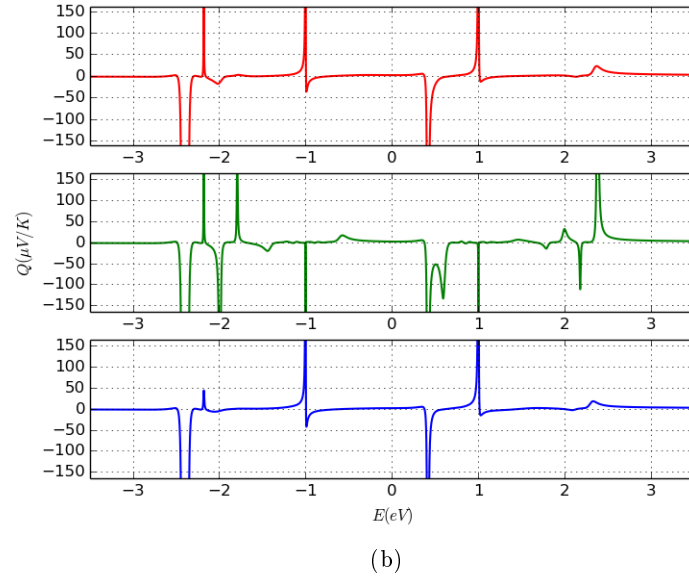
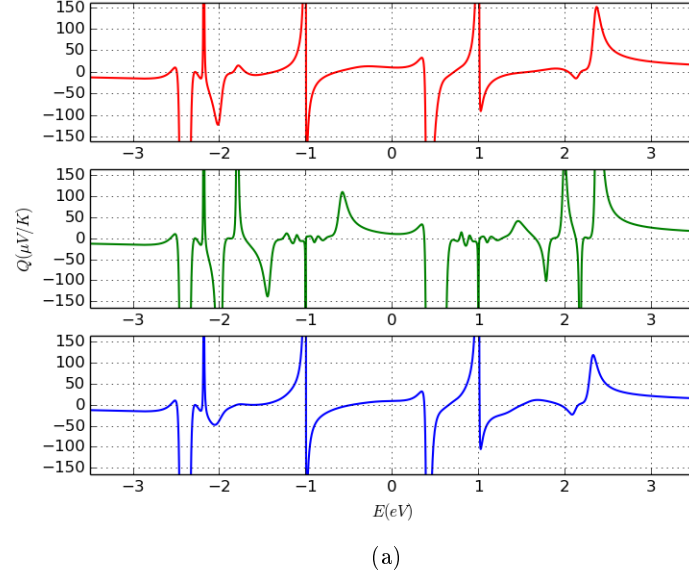


Figura 5.4.1.: Coeficiente Seebeck de la molécula de bifenílo, para dos tipos de acoplamiento con los electrodos. (a) Coeficiente Seebeck con $T_0 = 100K$, (b) Coeficiente Seebeck con $T_0 = 15K$.

Las curvas de la Figura 5.4.1 son los comportamientos del coeficiente Seebeck para un acoplamiento débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$ (línea verde) y dos acoplamientos fuertes $\bar{\Gamma} = 1eV$ (línea roja) y $\bar{\Gamma} = 2eV$ (línea azul), donde los valores de energía para cada pico de resonancia no cambian si se cambia la temperatura de equilibrio global T_0 . Se puede observar este fenómeno al comparar la Figura 5.4.1a con la Figura 5.4.1b, y para un rango más amplio de temperaturas puede verse

la Figura 5.4.2, donde se observa el comportamiento del coeficiente Seebeck para un rango de temperaturas entre $0K$ y $300K$.

La Figura 5.4.2a muestra que alrededor del nivel HOMO, la conductancia está dominada por huecos y al rededor de la energía $E = -2eV$, existe un nodo en la probabilidad de transmisión, por tanto hay un bloqueo en la conducción de huecos y ocasiona un máximo de entropía, como lo explica *J.P. Bergfield et al.* en [36]. De otra parte, la molécula presenta una potencia termoeléctrica de aproximadamente $-160 \frac{\mu V}{K}$, a temperaturas cercanas a los $300K$. Al rededor del nivel LUMO, la conductancia está dominada por electrones, pero con una potencia termoeléctrica baja, también se observa que en el centro de los niveles HOMO y LUMO, la potencia termoeléctrica es nula, y finalmente para una energía de $\sim 2,5eV$ y a temperaturas cercanas a los $300K$ se obtiene un máximo en potencia termoeléctrica, ocasionada en mayor medida por la conducción de electrones.

La Figura 5.4.2b muestra el coeficiente Seebeck para un acoplamiento de $\bar{\Gamma} = 2eV$ entre la molécula y los electrodos, donde debido a la hibridación de los estados de la molécula con los estados de los contactos, los nodos y máximos en transmisión cambian. Para esta configuración establecida, la mayor potencia termoeléctrica alcanzada por la molécula de bifenilo, se encuentra al rededor de $100 \frac{\mu V}{K}$ a una energía de $\sim 2,5eV$.

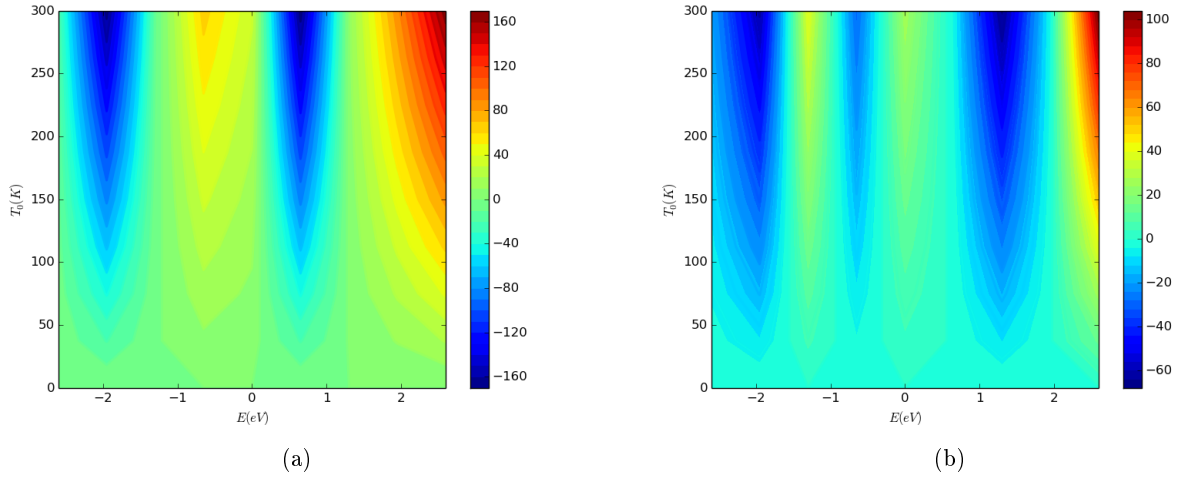


Figura 5.4.2.: Coeficiente Seebeck en función de la temperatura y la energía de inyección del electrón. (a) Acoplamiento débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$. (b) Acoplamiento fuerte $\bar{\Gamma} = 2eV$.

CONCLUSIONES.

Se realizó una aproximación de enlace fuerte para describir una molécula de bifenilo acoplada a dos contactos metálicos, donde es aplicado el método de decimación o renormalización discreta del espacio para determinar las propiedades de transporte de la molécula, el cual se basa en técnicas de funciones de Green. Se calculó la probabilidad de transmisión, la relación de la energía de inyección del electrón $\frac{I}{I_0}$ con el voltaje aplicado y la conductancia, donde para $\frac{I}{I_0}$ se considera un acoplamiento débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$ y dos clases de acoplamiento fuerte $\bar{\Gamma} = 1eV$ y $\bar{\Gamma} = 2eV$ junto con la dependencia con el ángulo de giro φ en uno de los anillos de la molécula.

También se estudió la conductancia de la molécula bajo estas rotaciones en los anillos, donde se observó que las propiedades conductoras o aislantes de una molécula de bifenilo, a diferencias de potencial electroquímico y en equilibrio térmico, pueden ser modificadas al hacer rotar los anillos de la molécula y mediante la manipulación de las energías de contacto con los electrodos efectuar variaciones en las amplitudes de la corriente; como también se pudo observar que las variaciones de temperatura global por debajo de la temperatura ambiente no modifican considerablemente las propiedades de transporte de la molécula.

Bajo la consideración de un gradiente de temperatura se calculó el coeficiente Seebeck en la molécula plana, para una configuración de acoplamiento débil $\bar{\Gamma} = 0,1eV$ y fuerte $\bar{\Gamma} = 2eV$, donde se observaron características aislantes y semiconductoras a energías y a temperaturas específicas aplicadas en la molécula, por ejemplo, una máxima conducción de electrones a una energía de $2,5eV$ y a una temperatura de $300K$ o una máxima conducción dominada por huecos alrededor del nivel HOMO a una energía de $0,5eV$. Los comportamientos anteriores caracterizan las propiedades de transporte de la molécula de bifenilo, haciéndola una posible candidata para su implementación en la electrónica molecular.

Bibliografía

- [1] Farhad Khoeini. Analytical study of electronic quantum transport in carbon-based nano-materials. *Diamond and Related Materials*, 47:7-14, 2014.
- [2] Dong Ick Son, Hong Hee Kim, Sungjae Cho, Do Kyung Hwang, Jin Won Seo og Won Kook Choi. Carrier transport of inverted quantum dot led with peie polymer. *Organic Electronics*, 2014.
- [3] Bikan Tan, Miroslav Hodak, Wenchang Lu og Jerry Bernholc. First-principles studies of conformation and solution effects on dna transport. *Bulletin of the American Physical Society*, 2014.
- [4] Hyunwoo Noh, Samuel M Goodman, Praveena Mohan, Andrew P Goodwin, Prashant Nagpal og Jennifer N Cha. Direct conjugation of dna to quantum dots for scalable assembly of photoactive thin films. *RSC Advances*, 4(16):8064-8071, 2014.
- [5] JH Ojeda, PA Orellana og D Laroze. Aromatic molecules as spintronic devices. *The Journal of chemical physics*, 140(10):104308, 2014.
- [6] Arie Aviram og Mark A Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters*, 29(2):277-283, 1974.
- [7] Brian Capozzi, Qishui Chen, Pierre Darancet, Michele Kotiuga, Marisa Buzzeo, Jeffrey B Neaton, Colin Nuckolls og Latha Venkataraman. Tunable charge transport in single-molecule junctions via electrolytic gating. *Nano letters*, 14(3):1400-1404, 2014.
- [8] Jian-Chang Li, Jun-Zhi Wu, Xing Gong og Cheng Zhou. Electron transport of oligothiophene derivative molecular device at varied temperature and light illumination. *Organic Electronics*, 15(5):1018-1027, 2014.
- [9] Viliam Kolivoska, Pavel Moreno-García, Veerabhadrarao Kaliginedi, Wenjing Hong, Marcel Mayor, Nicolas Weibel og Thomas Wandlowski. Electron transport through catechol-functionalized molecular rods. *Electrochimica Acta*, 110:709-717, 2013.
- [10] M Maaloum, P Muller og S Harlepp. Dna-intercalator interactions: structural and physical analysis using atomic force microscopy in solution. *Soft Matter*, 9(47):11233-11240, 2013.

- [11] S. K. Maiti. Conformation-dependent electron transport through a biphenyl molecule: circular current and related issues. *European Physical Journal B*, 86:296, juni 2013.
- [12] Santanu K Maiti. Quantum transport through a molecule coupled to a mesoscopic ring: A theoretical study. *arXiv preprint arXiv:0905.4175*, 2009.
- [13] Rolf Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1(3):223-231, 1957.
- [14] Martin Čížek, Michael Thoss og Wolfgang Domcke. Charge transport through a flexible molecular junction. *Czechoslovak Journal of Physics*, 55(2):189-202, 2005.
- [15] Santanu K Maiti. Quantum transport through single phenalenyl molecule: Effect of interface structure. *International Journal of Nanoscience*, 6(06):415-422, 2007.
- [16] Santanu K Maiti. Quantum transport in a biphenyl molecule: Effects of magnetic flux. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6(7):1561-1565, 2009.
- [17] Paul M Solomon og Norton D Lang. The biphenyl molecule as a model transistor. *ACS nano*, 2(3):435-440, 2008.
- [18] Wen-Yong Su, Yan-Ping Jin og Feng Wang. Quantum chemical study of electronic transport properties of biphenyldithiol molecular junction. *Modern Physics Letters B*, 23(28):3341-3351, 2009.
- [19] Santanu K Maiti. Theoretical verification of experimentally obtained conformation-dependent electronic conductance in a biphenyl molecule. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 61:125-128, 2014.
- [20] Qiu-Hua Wu, Peng Zhao, Hai-Ying Liu, De-Sheng Liu og Gang Chen. Odd-even dependence of rectifying behavior in carbon chains modified diphenyl-dimethyl molecule. *Chemical Physics Letters*, 605:62-66, 2014.
- [21] Hisashi Kondo, Jun Nara, Hiori Kino og Takahisa Ohno. End-group dependence of transport properties for biphenyl-based molecular junction system. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47:4792, 2008.
- [22] Julia Ponce, Carlos R Arroyo, Sergio Tatay, Riccardo Frisenda, Pablo Gaviña, Daniel Aravena, Eliseo Ruiz, Herre SJ van der Zant og Eugenio Coronado. Effect of metal complexation on the conductance of single molecular wires measured at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 2014.
- [23] Yonatan Dubi. Transport through self-assembled monolayer molecular junctions: Role of in-plane dephasing. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.
- [24] Yonatan Dubi. Possible origin of thermoelectric response fluctuations in single-molecule junctions. *New Journal of Physics*, 15(10):105004, 2013.
- [25] Marius Bürkle, Linda A Zotti, Janne K Viljas, David Vonlanthen, Artem Mishchenko, Thomas Wandlowski, Marcel Mayor, Gerd Schön og Fabian Pauly. Ab initio study of the thermopower of biphenyl-based single-molecule junctions. *Physical Review B*, 86(11):115304, 2012.

- [26] Marco Buongiorno Nardelli. Electronic transport in extended systems: Application to carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60(11):7828, 1999.
- [27] JH Ojeda, RR Rey-González og D Laroze. Quantum transport through aromatic molecules. *Journal of Applied Physics*, 114(21):213702, 2013.
- [28] J. C. Slater og G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94:1498-1524, Jun 1954.
- [29] Latha Venkataraman, Jennifer E Klare, Colin Nuckolls, Mark S Hybertsen og Michael L Steigerwald. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature*, 442(7105):904-907, 2006.
- [30] E Fabiano og F Della Sala. Torsional potential of π -conjugated molecules using the localized hartree-fock kohn-sham exchange potential. *Chemical physics letters*, 418(4):496-501, 2006.
- [31] Massimiliano Di Ventra. *Electrical transport in nanoscale systems*, bind 14. Cambridge University Press Cambridge, 2008.
- [32] Eleftherios N Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*, bind 7. Springer, 2006.
- [33] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997.
- [34] Supriyo Datta. *Quantum transport: atom to transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [35] Yonatan Dubi og Massimiliano Di Ventra. Colloquium: Heat flow and thermoelectricity in atomic and molecular junctions. *Reviews of Modern Physics*, 83(1):131, 2011.
- [36] JP Bergfield og CA Stafford. Thermoelectric signatures of coherent transport in single-molecule heterojunctions. *Nano letters*, 9(8):3072-3076, 2009.
- [37] Magnus Paulsson og Supriyo Datta. Thermoelectric effect in molecular electronics. *Physical Review B*, 67(24):241403, 2003.
- [38] JH Ojeda, CA Duque og D Laroze. Shot noise and thermopower in aromatic molecules. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 62:15-20, 2014.
- [39] N.W. Ashcroft og N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders International Editions: Science : Physics. Harcourt Asia, 1976.

Parte V.

APÉNDICES

FUNCIONES WANNIER.

La función de Wannier asociada con el número cuántico de banda n y con el sitio de red \mathbf{R}_l es definida como:

$$\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.0.1})$$

$$B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.0.2})$$

donde $B_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ son las funciones propias de Bloch, $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es conocida como función de Bloch, la cual puede ser una función periódica cualquiera, cuya periodicidad es la misma que la de la red donde se mueve el electrón. No se necesita conocer una expresión analítica para analizar un sólido, basta con aplicar la condición de periodicidad $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, entonces la función propia de Bloch puede ser escrita como (1.1.2).

Las funciones Wannier, $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ forman un conjunto completo ortonormal; así cualquier operador, por ejemplo un Hamiltoniano, puede ser expresado en una representación Wannier. Esta representación puede ayudar a que las energías propias asociadas con un número cuántico de banda particular n_0 estén bien separadas de todas las otras energías propias. En este caso los elementos matriciales del Hamiltoniano H , entre $\phi_{n_0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ y $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ (con $n \neq n_0$), pueden ser mucho más pequeños que $|\epsilon_n - \epsilon_{n_0}|$, entonces a una primera aproximación, los elementos pueden ser omitidos. Se asume que la banda n_0 es asociada con un único orbital atómico $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ por átomo; entonces, el conjunto $\{\phi_{n_0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)\}$ no es otro que una versión ortonormalizada del conjunto $\{\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)\}$. Si el conjunto anterior se asume ortonormal, entonces las funciones Wannier $\phi_{n_0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ y el orbital atómico $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ coinciden [32].

FUNCIONES DE GREEN INDEPENDIENTES DEL TIEMPO.

Se pueden definir las funciones de Green como soluciones de ecuaciones diferenciales inhomogéneas del tipo:

$$(z - L(\mathbf{r})) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (\text{B.0.1})$$

La ecuación anterior es sujeta a condiciones de frontera para \mathbf{r} o \mathbf{r}' en una superficie S del dominio Ω de \mathbf{r} y \mathbf{r}' ; se asume que z es una variable compleja con $\lambda \equiv \text{Re}\{z\}$ y $\eta \equiv \text{Im}\{z\}$ con $L(\mathbf{r})$ independiente del tiempo y lineal, este operador diferencial hermitico¹ posee un conjunto de funciones propias $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$, así:

$$L(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) = \lambda_n \phi_n(\mathbf{r}), \quad (\text{B.0.2})$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ satisface las mismas condiciones de contorno que $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)$, el sub-índice n especifica cada función propia con su respectivo valor propio, donde el conjunto de $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ se considera ortonormal, de esta forma se obtiene:

$$\int_{\Omega} \phi_n^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{nm}, \quad (\text{B.0.3})$$

el conjunto de funciones ϕ_n también cumple completos, en consecuencia:

$$\sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (\text{B.0.4})$$

el índice n representa un conjunto de valores discretos (para la parte discreta de el espectro de L) o valores continuos (para la parte continua de el espectro de L). De forma similar, el símbolo \sum_n seria interpretado como $\sum'_n + \int dc$, en donde \sum'_n indica una suma sobre las funciones propias pertenecientes a la parte discreta del espectro y $\int dc$ representa la integral sobre el espectro continuo.

¹Un operador lineal L , actuando sobre funciones arbitrarias complejas, $\phi(\mathbf{r})$ y $\psi(\mathbf{r})$, definidas en Ω y que satisfacen las condiciones de contorno, es llamado hermitico si $\int_{\Omega} \phi^*(\mathbf{r}) L\psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \{\int_{\Omega} \psi^*(\mathbf{r}) L\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\}^* = \int_{\Omega} L\phi(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Para trabajar con funciones de Green es conveniente introducir la notación de Dirac, por lo cual se puede escribir:

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle, \quad \phi_n^*(\mathbf{r}) = \langle \phi_n | \mathbf{r} \rangle \quad (\text{B.0.5})$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') L(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | L | \mathbf{r}' \rangle \quad (\text{B.0.6})$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) \equiv \langle \mathbf{r} | G(z) | \mathbf{r}' \rangle \quad (\text{B.0.7})$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{B.0.8})$$

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = 1, \quad (\text{B.0.9})$$

donde $|\mathbf{r}\rangle$ es el vector propio del operador posición. Con la notación de Dirac se pueden reescribir todas las expresiones de la (B.0.1) a la (B.0.4), de la siguiente forma:

$$(z - L) G(z) = 1 \quad (\text{B.0.10})$$

$$L |\phi_n\rangle = \lambda_n |\phi_n\rangle \quad (\text{B.0.11})$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (\text{B.0.12})$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1. \quad (\text{B.0.13})$$

Si todos los valores de $z - L$ son diferentes de cero, es decir si $z \neq \{\lambda_n\}$, entonces podemos expresar la función de Green como:

$$G(z) = \frac{1}{z - L} = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n}, \quad (\text{B.0.14})$$

entonces la función de Green $G(z)$ se puede escribir como:

$$G(z) = \sum_n' \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n} + \int dc \frac{|\phi_c\rangle \langle \phi_c|}{z - \lambda_c} \quad (\text{B.0.15})$$

o, en la representación de \mathbf{r} como:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \sum_n' \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_n} + \int dc \frac{\phi_c(\mathbf{r}) \phi_c^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_c}. \quad (\text{B.0.16})$$

Como L es un operador hermitico, todos sus valores propios $\{\lambda_n\}$ son reales; de está forma si $\text{Im}\{z\} \neq 0$, entonces $z \neq \{\lambda_n\}$, lo cual significa que $G(z)$ es una función analítica en el plano complejo excepto en algunos puntos o posiciones del eje real que corresponden a los valores propios de L . Como se puede ver en (B.0.15) y en (B.0.16) $G(z)$ exhibe un único polo en la posición de los valores propios discretos de L . Si $z = \lambda$, donde λ pertenece al espectro continuo de L , $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ no está bien definida ya que el integrando en las ultimas expresiones tiene un polo. En el caso usual, en donde estados propios asociados con un espectro continuo son propagados o extendidos (es decir, no decaen cuando r tiende a infinito), los limites de $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda \pm i\eta)$ con $\eta \rightarrow 0^+$ existen pero son diferentes uno del otro. Este tipo de espectros continuos producen una

brecha en $G(z)$ a lo largo de partes de el eje real. En sistemas desordenados existe la posibilidad de asociar un espectro continuo con estados propios localizados (es decir, estados que decaen rápidamente cuando $r \rightarrow \infty$, así que la función normalizada $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ se aproxima a un limite diferente de cero con $\Omega \rightarrow \infty$). Un espectro continuo con estados propios extendidos, con λ que corresponde a tal espectro se definen dos funciones de Green como sigue:

$$G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) \equiv \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda + i\eta) \quad (\text{B.0.17})$$

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) \equiv \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda - i\eta). \quad (\text{B.0.18})$$

De (B.0.16) es fácil ver que:

$$G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, z^*) \quad (\text{B.0.19})$$

Si z es real, $z = \lambda$, y $\lambda \neq \{\lambda_n\}$, de acuerdo con (B.0.19), $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ es hermitica; en particular, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ es real. Por otro lado, se tiene que λ pertenece a un espectro continuo, así en concordancia con (B.0.19), (B.0.18) y (B.0.17) se obtiene que:

$$G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) = [G^+(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \lambda)]^*, \quad (\text{B.0.20})$$

por tanto:

$$\text{Re}\{G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda)\} = \text{Re}\{G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda)\} \quad (\text{B.0.21})$$

y

$$\text{Im}\{G^-(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda)\} = -\text{Im}\{G^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda)\}. \quad (\text{B.0.22})$$

Se usa la identidad $\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$, donde P es el valor principal de Cauchy. Esta identidad es conocida con el nombre de *identidad de Sokhotski–Plemelj*, con la cual se calcula el valor para $G^+(\lambda)$ y $G^-(\lambda)$ de la siguiente forma:

$$G^+(\lambda) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n' \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{z - \lambda_n + i\eta} + \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int dc \frac{|\phi_c\rangle \langle \phi_c|}{z - \lambda_c + i\eta}, \quad (\text{B.0.23})$$

y al aplicar la identidad de Sokhotski–Plemelj se obtiene:

$$G^+(\lambda) = \sum_n' \left(P \frac{1}{z - \lambda_n} - i\pi\delta(z - \lambda_n) \right) |\phi_n\rangle \langle \phi_n| + \int dc \left(P \frac{1}{z - \lambda_c} - i\pi\delta(z - \lambda_c) \right) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \quad (\text{B.0.24})$$

y para $G^-(\lambda)$ se tiene:

$$G^-(\lambda) = \sum_n' \left(P \frac{1}{z - \lambda_n} + i\pi\delta(z - \lambda_n) \right) |\phi_n\rangle \langle \phi_n| + \int dc \left(P \frac{1}{z - \lambda_c} + i\pi\delta(z - \lambda_c) \right) |\phi_c\rangle \langle \phi_c|. \quad (\text{B.0.25})$$

Por lo cual la discontinuidad, $\Delta G(\lambda)$, puede ser expresada en términos de una función delta:

$$\Delta G(\lambda) \equiv G^+(\lambda) - G^-(\lambda) = -2\pi i\delta(\lambda - L) \quad (\text{B.0.26})$$

o en la representación de \mathbf{r} así:

$$\begin{aligned} \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) &= -2\pi i \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') \\ &= -2\pi i \sum_n' \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') \\ &\quad - 2\pi i \int dc \delta(\lambda - \lambda_c) \phi_c(\mathbf{r}) \phi_c^*(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (\text{B.0.27})$$

Las expresiones (B.0.24) y (B.0.25) se pueden escribir de la forma:

$$G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda) = \mathcal{P} \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r})}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}), \quad (\text{B.0.28})$$

y para obtener la traza de $G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda)$ se integra con respecto a \mathbf{r} :

$$\int d\mathbf{r} G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z) = \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{r} | G^{\pm}(\lambda) | \mathbf{r} \rangle \equiv \text{Tr} \{ G^{\pm}(\lambda) \}$$

Así la expresión anterior se puede escribir de la forma:

$$\int d\mathbf{r} G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, z) = \mathcal{P} \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n), \quad (\text{B.0.29})$$

donde la cantidad $\sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)$ es la densidad de estados en λ y $\mathcal{N}(\lambda)$ es el número de estados, donde $\mathcal{N}(\lambda) d\lambda$ da el número de estados en el intervalo $[\lambda, \lambda + d\lambda]$, así la cantidad:

$$\begin{aligned} \varrho(\mathbf{r}, \lambda) &\equiv \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_n' \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{c} \delta(\lambda - \lambda_c) \phi_c(\mathbf{r}) \phi_c^*(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{B.0.30})$$

donde $\varrho(\mathbf{r}, \lambda)$, es la densidad por unidad de volumen en el punto \mathbf{r} . Al sumar sobre todos los puntos \mathbf{r} la densidad ϱ , se obtiene el número total de estados, así:

$$\mathcal{N}(\lambda) = \int \varrho(\mathbf{r}, \lambda) d\mathbf{r}. \quad (\text{B.0.31})$$

Al comparar (B.0.27) y (B.0.30) se puede ver la relación entre la densidad de estados por unidad de volumen y la discontinuidad de la función de Green $\Delta G(\lambda)$ y con (B.0.28) se observa la relación con los elementos diagonales de la matriz $G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$, así se deduce:

$$\varrho(\mathbf{r}, \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda) \} = -\frac{1}{2\pi i} \Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda), \quad (\text{B.0.32})$$

entonces, se obtiene el número de estados de la siguiente forma:

$$\mathcal{N}(\lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \int \text{Im} \{ G^{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \lambda) \} d\mathbf{r} = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ \text{Tr} G^{\pm}(\lambda) \} \quad (\text{B.0.33})$$

$G(z)$ puede ser expresada en términos de la discontinuidad $\Delta G(\lambda)$, con la aplicación de la propiedad $\int dx \delta(x - x') f(x) = f(x')$ así:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) &= \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda_n} = \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \lambda} \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \frac{\Delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)}{z - \lambda}, \end{aligned} \quad (\text{B.0.34})$$

entonces $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)$, viene dada por:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda' \frac{\varrho(\mathbf{r}, \lambda')}{z - \lambda'}. \quad (\text{B.0.35})$$

Se puede ver que la densidad $\varrho(\mathbf{r}, \lambda')$ en función de λ' consiste de una suma de funciones δ (correspondientes al espectro discreto de L) y una función continua (correspondiente al espectro continuo de L), como se muestra en (B.0.30). La ecuación (B.0.35) muestra que la densidad de estados por unidad de volumen permite calcular la función de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)$, para todos los valores de $z = \lambda + is$ [32].

DENSIDAD DE ESTADOS.

Un sistema con un conjunto de valores propios dado por ϵ_n , presenta una densidad de estados dada por:

$$\varrho(E) = \sum_n \delta(E - \epsilon_n). \quad (\text{C.0.1})$$

La expresión anterior, no muestra una densidad espacial de estados. Para obtener una densidad local de estados se debe multiplicar la función de distribución delta por la probabilidad de encontrar un estado en un canal del sistema denotado por d , esto se expresa de la siguiente manera:

$$\varrho(d, E) = \sum_n |\Theta_n(d)|^2 \delta(E - \epsilon_n),$$

Se supone un sistema con un nivel de energía ϵ desacoplado de un electrodo con un conjunto de niveles de energía ϵ_e . Entonces, la densidad total de estados para el electrodo está dada por:

$$\varrho(E) = \sum_n \delta(E - \epsilon_n) = \delta(E - \epsilon) + \sum_n' \delta(E - \epsilon_n), \quad (\text{C.0.2})$$

mientras que la densidad de estados en el único canal del sistema, es:

$$\varrho(d, E) = \sum_n |\Theta_n(d)|^2 \delta(E - \epsilon_n) = \delta(E - \epsilon). \quad (\text{C.0.3})$$

Al momento de conectar el sistema al contacto, las densidades de estados de los niveles de energía del electrodo, empiezan a aparecer en el sistema, donde siempre se mantendrá un nivel de energía con una máxima densidad de estados. Al observar los niveles de energía en el sistema se tendrán variaciones en las densidades de estados de estos niveles, estas variaciones reflejan la fracción de funciones de onda residentes en el sistema.

Generalmente, se puede definir la densidad local de estados $\varrho(\mathbf{r}, E)$ como la probabilidad de encontrar un estado en cada nivel en la posición \mathbf{r} , así:

$$\varrho(\mathbf{r}, E) = \sum_n |\theta_n(\mathbf{r})|^2 \delta(E - \epsilon_n), \quad (\text{C.0.4})$$

la cual representa los elementos diagonales, divididos por 2π de un concepto más general llamado función espectral $[A(E)]$. En la representación de funciones de onda, la función espectral se determina con:

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = 2\pi \sum_n \theta_n(\mathbf{r}) \delta(E - \epsilon_n) \theta_n^*(\mathbf{r}'), \quad (\text{C.0.5})$$

de forma similar se expresan las densidades de electrones, así:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n |\theta_n(\mathbf{r})|^2 f_0(\epsilon_n - \mu), \quad (\text{C.0.6})$$

donde $f_0(E) \equiv (1 + \exp(E/K_B T))^{-1}$, es la función de distribución de Fermi¹, y $n(\mathbf{r})$ puede ser vista como el elemento diagonal de la matriz densidad:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n \theta_n(\mathbf{r}) f_0(\epsilon_n - \mu) \theta_n^*(\mathbf{r}'). \quad (\text{C.0.7})$$

La expresión anterior es una representación del espacio real de la siguiente relación matricial:

$$[\rho] = f_0([H] - \mu[I]). \quad (\text{C.0.8})$$

Al usar los mismos argumentos anteriores, se determina que la expresión (C.0.5), es la representación del espacio real de:

$$[A(E)] = 2\pi \delta(E[I] - [H_s]), \quad (\text{C.0.9})$$

donde se escogen las funciones propias de H_s como las funciones base. Esto implica que $[H_s]$ es diagonal. Por tanto, $[A(E)]$ también es diagonal, así:

$$[A(E)] = 2\pi \begin{pmatrix} \delta(E - \epsilon_1) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \delta(E - \epsilon_2) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \delta(E - \epsilon_3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{C.0.10})$$

Se puede escribir la función espectral en cualquier representación y sus elementos diagonales determinan la densidad local de estados veces 2π . Justamente como los elementos de la diagonal de la matriz densidad determinan la densidad local de electrones en la representación establecida, el número total de electrones N está dado por la traza de $[\rho]$, la cual es independiente de la representación, por lo cual se obtiene:

$$N = \text{Tr}[\rho] = \sum_n f_0(\epsilon_n - \mu),$$

de forma similar, la densidad de estados dada por la traza de la función espectral $[A]$ dividida por 2π es independiente de la representación y es escrita en la representación de estados propios de la siguiente manera:

$$\varrho(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}[A(E)] = \sum_n \delta(E - \epsilon_n). \quad (\text{C.0.11})$$

¹La función de Fermi tiene dos posibles valores: 1 para estados ocupados y 0 para estados no ocupados, los valores entre 0 y 1 indican el promedio de ocupación de algún estado que está en algún momento ocupado y en otro no ocupado.

Si se calcula el número total de estados en cualquier punto integrando sobre todo el espectro de energías, el resultado es uno (1). Se considera un sistema desacoplado al electrodo el cual posee un solo nivel de energía. Este nivel se ensancha dando origen a una serie de niveles en el momento de conectar el sistema al electrodo, cada uno de estos niveles posee una densidad de estados determinada, esto indica que las funciones de onda para cada nivel contribuyen de manera diferente en el sistema. La integral de la densidad local de estados sobre todos los niveles de energía da como resultado:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE \varrho(\mathbf{r}, E) = 1.$$

La expresión anterior representa básicamente los elementos diagonales de la matriz $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} [A(E)]$. Por tanto:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} [A(E)] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

donde esta cantidad permanecerá de la misma forma en cualquier representación ya que la matriz identidad no cambia así se cambie la base.

Relación Entre las Funciones de Green y la Función Espectral.

Para evaluar la función espectral es conveniente buscar una función que presente las mismas propiedades que la función delta, de tal manera que:

$$\begin{aligned} 2\pi\delta(E - \epsilon_n) &= \frac{2\eta}{(E - \epsilon_n)^2 + \eta^2} \Big|_{\eta \rightarrow 0^+} \\ &= \frac{2\eta}{E^2 - E\epsilon_n - E\epsilon_n + \epsilon_n^2 + \eta^2} \Big|_{\eta \rightarrow 0^+}, \end{aligned}$$

se suma y se resta $i\eta E$ e $i\eta\epsilon_n$, con el fin de poder expresar el delta en términos de funciones de Green. De este modo:

$$\begin{aligned} 2\pi\delta(E - \epsilon_n) &= \frac{i\eta}{(E - \epsilon_n + i\eta)(E - \epsilon_n - i\eta)} \Big|_{\eta \rightarrow 0^+} \\ &= i \left(\frac{1}{E - \epsilon_n + i0^+} - \frac{1}{E - \epsilon_n - i0^+} \right). \end{aligned}$$

Por lo anterior la función espectral (C.0.9), en su forma matricial se puede escribir como:

$$2\pi\delta(E[I] - [H_s]) = i \left\{ [(E + i0^+) I_s - H_s]^{-1} - [(E - i0^+) I_s - H_s]^{-1} \right\} \quad (\text{C.0.12})$$

$$A(E) = i [G(E) - G^+(E)], \quad (\text{C.0.13})$$

donde las funciones de Green retardada y avanzada están dadas por:

$$G(E) = [(E + i0^+) I_s - H_s]^{-1} \quad (\text{C.0.14})$$

y

$$G^+(E) = [(E - i0^+) I_s - H_s]^{-1} \quad (\text{C.0.15})$$

Relación Entre la Función Espectral y la Matriz Densidad.

Con el uso de las propiedades de la función delta se puede reescribir (C.0.8) de la forma:

$$\begin{aligned} [\rho] &= \int_{-\infty}^{\infty} dE f_0(E - \mu) \delta([EI_s - H_s]) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi} f_0(E - \mu) [A(E)], \end{aligned} \quad (\text{C.0.16})$$

El termino $\frac{[A(E)]}{2\pi}$, es la versión matricial de la densidad de estados $\varrho(E)$, y de manera análoga la matriz densidad $[\rho]$ es la versión matricial del número total de electrones N . Se puede observar la relación entre el número total de electrones y la densidad de estados $\varrho(E)$, que está dada por:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} dE f_0(E - \mu) \varrho(E), \quad (\text{C.0.17})$$

así, el número de electrones es obtenido por la multiplicación de los estados $\varrho(E) dE$ por la función de distribución de Fermi y sumando las contribuciones de todas las energías [34].

TIEMPO DE VIDA EN LOS ESTADOS DEL SISTEMA.

La función de Green representa una respuesta a un impulso de la ecuación de Schrödinger y ayuda a entender la relación entre el ensanchamiento del nivel y el tiempo de vida, los cuales resultan del acoplamiento del sistema al electrodo. Como punto de partida se escogen las funciones propias del Hamiltoniano del sistema lo cual indica que este Hamiltoniano y la función de Green son diagonales:

$$[G(E)] = \begin{pmatrix} \frac{1}{E-\epsilon_1+i0^+} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{1}{E-\epsilon_2+i0^+} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \frac{1}{E-\epsilon_3+i0^+} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{D.0.1})$$

Se considera la transformada de Fourier de $G(E)$ definida por

$$\begin{aligned} [\tilde{G}^r(t)] &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi\hbar} \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) [G(E)] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{2\pi\hbar} \frac{\exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right)}{E - \epsilon + i0^+} \\ &= -\frac{i}{\hbar} u(t) \exp\left(\frac{i(-\epsilon + i0^+)t}{\hbar}\right), \end{aligned}$$

donde $u(t)$ es la función paso definida de la siguiente manera:

$$u(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases},$$

donde el índice r hace referencia a la función de Green retardada, y $\tilde{G}^r(t)$ es cero para $t < 0$. Con esto la función de Green retardada es también diagonal y queda representada de la

forma:

$$\left[\tilde{G}^r(t) \right] = \frac{-i}{\hbar} u(t) \exp(-0^+ t) \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{-i\epsilon_1 t}{\hbar}\right) & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \exp\left(\frac{-i\epsilon_2 t}{\hbar}\right) & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \exp\left(\frac{-i\epsilon_3 t}{\hbar}\right) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{D.0.2})$$

Los elementos matriciales de $\tilde{G}_{nm}^r(t)$ satisfacen la ecuación diferencial:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \epsilon_n \right) \tilde{G}_{nm}^r(t) = \delta(t).$$

Se puede entonces, escribir esta ecuación en su forma matricial como:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - [H_s] \right) \left[\tilde{G}^r(t) \right] = [I] \delta(t). \quad (\text{D.0.3})$$

Los elementos de la matriz $\tilde{G}_{nm}^r(t)$ indican que el n -ésimo componente de la función de onda está dando una excitación en su m -ésimo componente, de esta forma se logra entender naturalmente el término de la función de Green retardada. Sin embargo, matemáticamente existe otra solución a la ecuación diferencial (D.0.3), pero debido a que no se puede tener una respuesta sin antes tener una excitación dicha solución no presenta un significado físico, a esta función se le denomina función de Green avanzada $\left[\tilde{G}^a(t) \right]$.

$$\left[\tilde{G}^a(t) \right] = \left[\tilde{G}^r(-t) \right]^*. \quad (\text{D.0.4})$$

La función de Green avanzada puede escribirse como (D.0.2) así esta queda:

$$\left[\tilde{G}^a(t) \right] = \frac{i}{\hbar} u(-t) \exp(0^+ t) \begin{pmatrix} \exp\left(\frac{-i\epsilon_1 t}{\hbar}\right) & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \exp\left(\frac{-i\epsilon_2 t}{\hbar}\right) & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \exp\left(\frac{-i\epsilon_3 t}{\hbar}\right) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (\text{D.0.5})$$

donde la expresión (D.0.5) es la transformada de Fourier de $G^-(E)$. Se puede observar la diferencia en el espacio de energías de la siguiente manera:

$$\begin{array}{cc} \textit{Retardada} & \textit{Avanzada} \\ G(E) = [(E + i0^+) I_s - H_s]^{-1} & G^+(E) = [(E - i0^+) I_s - H_s]^{-1}. \end{array}$$

Así la única diferencia entre las dos funciones en el espacio de energías, es el signo del termino infinitesimal $i0^+$ adherido como un arreglo matemático para quitar la discontinuidad de la función al hacer la transformada de Fourier y junto a $\{\Theta_e\}$ darle interpretación como la extracción de electrones del electrodo (2.1.2). Al hacer la transformada de Fourier y dejar estas dos soluciones G y G^+ en el espacio temporal, se observa que $\tilde{G}^r(t)$ es cero para $t < 0$ y $\tilde{G}^a(t)$ es cero para $t > 0$ con una discontinuidad para ambas en $t = 0$, y mientras que una es interpretada como la respuesta debida a un impulso de excitación la otra no presenta significado físico.

Se puede hacer la transformada de Fourier de la función espectral para obtenerla en el espacio temporal de la siguiente forma:

$$\tilde{A}_{nn}^r(t) = i \left[\tilde{G}_{nn}^r(t) - \tilde{G}_{nn}^a(t) \right]. \quad (\text{D.0.6})$$

Como ambas funciones $\tilde{G}_{nn}^r(t)$ y $\tilde{G}_{nn}^a(t)$ satisfacen la misma ecuación diferencial inhomogénea entonces la función espectral satisface la ecuación diferencial homogénea:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - [H_s]\right) [\tilde{A}(t)] = [0]$$

Así, la función espectral no presenta discontinuidad en $t = 0$ como $\tilde{G}_{nn}^r(t)$ y $\tilde{G}_{nn}^a(t)$.

Interpretación de la Auto Energía.

Ahora ya que se conoce la interpretación de las funciones de Green en el dominio temporal, entonces se puede escribir, a través de una transformada de Fourier, una expresión general para un sistema unido a un contacto. Hacer la transformada de Fourier resulta ser facil siempre y cuando Σ sea independiente de la energía. Se escribe la ecuación de Schrödinger para el sistema y el electrodo¹ de la siguiente forma:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - [H_s] - [\Sigma]\right) [\tilde{G}^r(t)] = [I] \delta(t) \quad (\text{D.0.7})$$

Se supone la auto-energía es independiente de E , y se asume un sistema con un único nivel de energía ϵ , así $[H]$ y $[\Sigma]$ pasan a ser números, así:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \epsilon - \Sigma\right) \tilde{G}^r(t) = \delta(t).$$

La solución de la ecuación anterior es:

$$\tilde{G}^r(t) = -\frac{i}{\hbar} u(t) \exp\left(-\frac{i(\epsilon + \Sigma)t}{\hbar}\right), \quad (\text{D.0.8})$$

dado que Σ es complejo se puede separar en su parte real y su parte imaginaria, para expresar (D.0.8) de la forma:

$$\tilde{G}^r(t) = -\frac{i}{\hbar} u(t) \exp\left(-\frac{i\epsilon't}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-\gamma t}{2\hbar}\right) \quad (\text{D.0.9})$$

en donde $\epsilon' = \epsilon + \text{Re}\Sigma$ y $\gamma = -2\text{Im}\Sigma$. La parte real de la auto-energía causa un cambio en el nivel de energía de ϵ a ϵ' , mientras que la parte imaginaria de este da a los estados propios un tiempo de vida finito, esto se puede ver con más claridad si se calcula el modulo al cuadrado de la expresión (D.0.9).

$$|\tilde{G}^r(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} u(t) \exp\left(\frac{-\gamma t}{\hbar}\right).$$

en el argumento de la exponencial se halla la relación existente entre el tiempo de vida de los estados con la parte imaginaria de la auto-energía $\frac{1}{\tau} = -\frac{\gamma}{\hbar} = \frac{2\text{Im}\Sigma}{\hbar}$. También se puede relacionar el tiempo de vida de los estados con el ensanchamiento de las densidades de estados, para lograr esto solo es necesario hacer una transformada de Fourier a (D.0.9) con lo cual se obtiene:

$$G(E) = \frac{1}{E - \epsilon' + i\frac{\gamma}{2}}. \quad (\text{D.0.10})$$

¹Las interacciones del sistema con el electrodo se introducen en la auto-energía $\Sigma = H_a G_e H_a^+$, es decir que cuando se escribe la ecuación de movimiento del sistema-electrodo, se adhiere al Hamiltoniano del sistema H_s la auto-energía Σ .

De este modo también es fácil apreciar la relación de la densidad de estados y la función espectral:

$$\begin{aligned}\frac{A(E)}{2\pi} &\equiv \varrho(E) = i \left(\frac{1}{E - \epsilon' + i\frac{\gamma}{2}} - \frac{1}{E - \epsilon' - i\frac{\gamma}{2}} \right) \\ &= \frac{\gamma}{(E - \epsilon')^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2},\end{aligned}\tag{D.0.11}$$

así se observa la relación entre la función densidad y el tiempo de vida $\frac{\gamma}{\hbar}$ [34].

POTENCIALES ELECTROQUÍMICO Y ELECTROSTÁTICO.

Para introducir la cantidad $\bar{\mu}$ se considera un sistema en una distribución de equilibrio gran-canónica, entonces la cantidad $\bar{\mu}$ representa el cambio de energía del sistema, si una partícula es adherida o extraída de este, mientras se mantiene su volumen y la entropía constantes. De manera más precisa esta cantidad es definida a través de la energía libre de Helmholtz de un sistema con N partículas a temperatura \mathcal{T} , $F_N = U - \mathcal{T}\mathcal{S}$ en donde U es la energía interna del sistema y \mathcal{S} es la entropía del mismo¹.

En un sistema metálico en equilibrio y a temperatura cero, el potencial químico corresponde precisamente a la energía de Fermi, es decir la energía $\bar{\mu}$ para este caso puede verse como la energía del máximo nivel de llenado de los estados de los electrodos.

Se considera un sistema unido a dos electrodos metálicos, donde los potenciales químicos son $\bar{\mu}_R$ para el electrodo de la derecha y $\bar{\mu}_L$ el de la izquierda del sistema; así los electrones en el sistema responden a un gradiente de potencial químico como si un “campo” de magnitud $|\nabla\bar{\mu}/e|$ estuviese presente, en adición a esta diferencia de potenciales químicos los electrones también responden a un campo eléctrico \mathbf{E} . De esta forma la suma del “campo” de potencial químico $-\nabla\bar{\mu}/e$ y el campo eléctrico \mathbf{E} conducen los electrones en el sistema de la forma:

$$\mathcal{E} = \mathbf{E} - \nabla\bar{\mu}/e. \quad (\text{E.0.1})$$

Se integra la cantidad anterior con límites \mathbf{r}_R y \mathbf{r}_L , con un resultado medible experimentalmente:

$$V \equiv \frac{\mu_L - \mu_R}{e} = - \int_{\mathbf{r}_R}^{\mathbf{r}_L} \mathcal{E} \cdot d\mathbf{r} = \varphi(\mathbf{r}_L) - \varphi(\mathbf{r}_R) + \frac{\bar{\mu}_L}{e} - \frac{\bar{\mu}_R}{e}. \quad (\text{E.0.2})$$

Se introduce el potencial electrostático φ definido como:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{|e|Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + \int d\mathbf{r}' \frac{en(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{E.0.3})$$

¹La cantidad μ puede también ser definida como $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\mathcal{T}, Vol}$

donde $|e|Z_i$ y \mathbf{R}_i son la carga y la posición del ion i , respectivamente de un material dado. El siguiente término en la expresión es conocido como *potencial de Hartree*, el cual es generado por una distribución de densidad de cargas $n(\mathbf{r}')$. En muchos casos se usa la energía potencial de Hartree $V_H \equiv ev_H(\mathbf{r})$ como una aproximación a la interacción de Coulomb de muchos cuerpos:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

entonces, mediante el potencial de Hartree se escribe:

$$W \simeq \sum_i ev_H = \sum_i V_H(\mathbf{r}_i). \quad (\text{E.0.4})$$

Esta es una forma de aproximación de campo medio, donde el movimiento de los electrones es considerado independiente uno del otro y los efectos de otros electrones es solo para proporcionar el campo medio v_H .

Se denomina a V como *la diferencia de potenciales electroquímicos por unidad de carga*, de este modo podemos ver la diferencia entre potencial electroquímico y potencial químico, donde el potencial electroquímico es la suma del potencial electrostático $e\varphi(\mathbf{r})$ y el potencial químico $\bar{\mu}$, así los potenciales electroquímicos para cada electrodo son los siguientes:

$$\mu_R = e\varphi(\mathbf{r}_R) + \bar{\mu}_R \quad (\text{E.0.5})$$

$$\mu_L = e\varphi(\mathbf{r}_L) + \bar{\mu}_L. \quad (\text{E.0.6})$$

El potencial electroquímico es una cantidad clave en teorías de transporte, tanto el transporte a diferencias de voltaje como a diferencias de temperatura [31].

EXPANSIÓN DE SOMMERFELD.

La expansión de Sommerfeld se utiliza para solucionar integrales de la forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad ; \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{K_B T_0}(\varepsilon - \bar{\mu})\right) + 1},$$

donde $\varphi(\varepsilon)$ es una función la cual desaparece para $\varepsilon \rightarrow -\infty$ y no diverge tan rápido con algunas potencias de ε cuando $\varepsilon \rightarrow \infty$. Se puede integrar por partes, definiendo la siguiente función:

$$\mathcal{K}(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} \varphi(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (\text{F.0.1})$$

Así que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) = f(\varepsilon) \mathcal{K}(\varepsilon) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) \mathcal{K}(\varepsilon). \quad (\text{F.0.2})$$

Al evaluar la función de Fermi en infinito cae a cero rápidamente, mientras $\varphi(\varepsilon)$ diverge lentamente; al evaluarlas en menos infinito la función de Fermi converge a uno y $\varphi(\varepsilon)$ se hace cero, por tanto el primer término de (F.0.2) es cero. Se asume que $\mathcal{K}(\varepsilon)$ no varía mucho alrededor de $\bar{\mu}$, por tanto es razonable expandir esta función en series de Taylor alrededor de $\varepsilon = \bar{\mu}$. Por lo cual se obtiene:

$$\mathcal{K}(\varepsilon) = \mathcal{K}(\bar{\mu}) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(\varepsilon - \bar{\mu})^n}{n!} \right] \left[\frac{d^n \mathcal{K}(\varepsilon)}{d\varepsilon^n} \Big|_{\bar{\mu}} \right]. \quad (\text{F.0.3})$$

Introduciendo la expresión anterior en la integral (F.0.2), se observa que únicamente los términos pares sobreviven debido a que la derivada de la función de Fermi es par así se encuentra:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\bar{\mu}} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\bar{\mu}} \frac{(\varepsilon - \bar{\mu})^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} \varphi(\varepsilon) \Big|_{\bar{\mu}}, \quad (\text{F.0.4})$$

se realiza la sustitución $x = \frac{1}{K_B T_0} (\varepsilon - \bar{\mu})$ con $d\varepsilon = K_B T_0 dx$, y se logra obtener:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\bar{\mu}} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(-\frac{d}{dx} \frac{1}{e^x + 1} \right) \frac{x^{2n}}{(2n)!} dx (K_B T_0)^{2n} \left(\frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} \varphi(\varepsilon) \Big|_{\bar{\mu}} \right), \end{aligned}$$

se denomina a la integral del segundo termino a_n , en consecuencia la expresión anterior se escribe como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\bar{\mu}} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (K_B T_0)^{2n} \left(\frac{d^{2n-1}}{d\varepsilon^{2n-1}} \varphi(\varepsilon) \Big|_{\bar{\mu}} \right). \quad (\text{F.0.5})$$

Al realizar una expansión geométrica podemos escribir a_n como:

$$a_n = 2 \left(1 - \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{2n}} - \frac{1}{4^{2n}} + \frac{1}{5^{2n}} - \dots \right) \quad (\text{F.0.6})$$

La serie anterior es comúnmente encontrada en términos de la función zeta de Riemann, $\zeta(n)$, como:

$$a_n = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}} \right) \zeta(2n), \quad (\text{F.0.7})$$

donde:

$$\zeta(n) = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \dots \quad (\text{F.0.8})$$

Para los primeros pocos términos de n , $\zeta(2n)$ se puede escribir la función zeta de Riemann de la forma:

$$\zeta(2n) = 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} B_n, \quad (\text{F.0.9})$$

donde los B_n son conocidos como los números de Bernoulli, los cuales presentan los siguientes valores:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}. \quad (\text{F.0.10})$$

Por lo anterior la integral original se puede escribir como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \varphi(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\bar{\mu}} \varphi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (K_B T_0)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \varphi(\varepsilon) \Big|_{\bar{\mu}} + \dots \quad (\text{F.0.11})$$

La expresión anterior es conocida como expansión de Sommerfeld [39].